

Київський національний університет імені Тараса Шевченка

Н.М. БІЛЯВИНА, О.І. НАКОНЕЧНА, В.В. КУРИЛЮК

**Синтез біосумісних карбонітридних
нанокомпозицій на основі титану**

УДК 621.762; 538.9; 539.26

Рецензенти:

Старший науковий співробітник, доктор технічних наук І. А. Петруша
Професор, доктор фізико-математичних наук М. М. Лазаренко

Білявина Надія Миколаївна, Наконечна Олеся Іванівна, Курилюк Василь Васильович.

СИНТЕЗ БІОСУМІСНИХ КАРБОНІТРИДНИХ НАНОКОМПОЗИЦІЙ НА ОСНОВІ ТИТАНУ. / Н. М. Білявина, О. І. Наконечна, В. В. Курилюк. – 2026. – 124 с.

ЗМІСТ	4
ВСТУП	6
1. Аналітичний огляд літератури з властивостей медичного титану та областей його використання в медицині	8
1.1. Матеріали для виготовлення імплантів	8
1.2. Загальна біосумісність титану та титанових сплавів	11
1.3. Титанові сплави для біомедичного застосування	14
1.4. Механічні характеристики композиційних матеріалів на основі титану, армованих частинками карбідів та боридів	20
1.5. Стислі висновки з літературного огляду та постановка завдання дослідження	25
2. Методологія та експериментальні методи проведення досліджень з синтезу багатокомпонентних карбідів та нітридів	27
2.1. Механохімічний синтез та реакційне спікання як ефективні методи одержання сучасних матеріалів	27
2.2. Експериментальні методи дослідження	28
2.3. Методологія проведення досліджень синтезу нових полікарбідів	32
3. Механохімічний синтез сумішей карбідів та нітридів та їх НРНТ спікання	33
3.1. Дослідження продуктів механохімічного синтезу сумішей TiC-VN та НРНТ спечених з них компактів	33
3.2. Дослідження продуктів механохімічного синтезу сумішей TiC-ZrC та НРНТ спечених з них компактів	50
3.3. Дослідження продуктів механохімічного синтезу сумішей TiN-VN та НРНТ спечених за їх участю композитів cBN-TiN-VN	63
4. Механохімічний синтез сумішей титану з VN та їх НРНТ спікання	69
4.1. Дослідження продуктів механохімічного синтезу суміші Ti _{ПТ-4} -VN-C та НРНТ спечених з неї компактів	69
4.2. Дослідження продуктів механохімічного синтезу сумішей Ti-VN-C та НРНТ спечених з неї компактів	75
5. Електронна структура карбідів та нітридів, підданих механохімічній обробці у планетарному млині	84
5.1. Розрахунок електронної структури карбідів, підданих механохімічній обробці у планетарному млині у складі суміші 80ZrC-20TiC (4:1)	84
5.2. Розрахунок електронної структури нітридів, підданих механохімічній обробці у планетарному млині у складі еквімолярної суміші TiN-VN (1:1)	87

5.3. Взаємозв'язок між кристалічною структурою, електронною структурою та властивостями карбідів та нітридів, підданих механохімічній обробки в складі сумішей TiN-VN (1:1) та 80ZrC-20TiC (4:1)	91
5.4. Електронна структура мононітридів MeN та монокарбідів MeC перехідних d-металів IV та V груп Періодичної системи	94
5.5. Розрахунок електронної структури фаз TiC та VN, підданих механохімічній обробці у планетарному млині у складі еквімолярної суміші TiC-VN (1:1)	97
5.6. Взаємозв'язок між кристалічною структурою, електронною структурою та властивостями карбіду TiC та нітриду VN, підданих механохімічній обробці в складі суміші TiC-VN (1:1)	100
6. Особливості формування багатокомпонентних карбідів та нітридів перехідних d-металів	103
6.1. Особливості хімічних процесів при механохімічному синтезі та при реакційному гарячому спіканні	103
6.2. Утворення обмежених твердих розчинів (Ti,Zr)C, (Zr,Ti)C, (Ti,V)N та (V,Ti)N в умовах механохімічного синтезу	105
6.3. Утворення багатокомпонентних твердих розчинів (Ti,V)(C,N) при НРНТ спіканні продуктів механохімічного синтезу	108
6.4. Двоетапний спосіб отримання багатокомпонентного твердого розчину (Ti,V)(C,N)	109
ЗАКЛЮЧЕННЯ	111
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ	112

ВСТУП

Сучасна інженерія керамічних матеріалів (НКМ) ґрунтується на розробці нових сполук і на вдосконаленні технологій їх одержання. Світові тенденції в даному напрямі націлені на варіацію фазового складу матеріалу, ускладнення елементного складу окремих його фазових складових та їх наноструктурування, завдяки чому досягаються НКМ принципово нової якості. Одним з важливих напрямів в цьому сенсі можна вважати розробку науково-обґрунтованої стратегії створення нових біосумісних наноконпозиційних матеріалів на основі титану, яка базується на механохімічному синтезі нових нанорозмірних багатокомпонентних карбідів перехідних металів як функціональних домішок при виготовленні біосумісних наноконпозиційних матеріалів методом реакційного гарячого спікання або на створенні на їх основі біомедичних покриттів. Загалом такі дослідження націлені на оптимізацію технологічних режимів виготовлення нових карбідних фаз та біосумісних керамічних наноконпозиційних матеріалів на їх основі, перспективних для використання в протезуванні і лікуванні складних переломів кісток, спричинених осколковими пораненнями, потреба в яких в умовах ведення воєнних дій зростає.

При розробці матеріалів з високими експлуатаційними характеристиками особливу увагу приділяють матеріалам в нанорозмірному стані, бо саме забезпечення дрібнодисперсної структури та високої щільності може суттєво поліпшити механічні характеристики матеріалу, що виготовлюється. Одним з відомих методів синтезу, що веде до формування нанокристалічного продукту, є метод механохімічного синтезу (МХС), який здійснюється обробкою вихідної шихти у планетарному кульовому млині при кімнатній температурі. До безперечних переваг цього методу слід віднести також і можливість синтезу матеріалу, який при використанні інших методів отримати принципово неможливо (наприклад, отримання пересичених твердих розчинів, високоентропійних сплавів, тощо).

При дослідженні кінетики процесу механохімічного синтезу, яке необхідне для оптимізації цього процесу, важливо контролювати фазовий склад МХ оброблених сумішей. В даній роботі дослідження фазових перетворень у вихідній шихті під час її обробки в планетарному кульовому млині, а також дослідження структурних змін та змін параметрів реальної структури окремих фазових складових, існуючих в отриманих продуктах синтезу, проводили з використанням сукупності рентгенівських дифракційних методів (XRD) із залученням в окремих випадках методу скануючої електронної мікроскопії (SEM та EDS), а також рамановської спектроскопії. Відмінною особливістю методології досліджень авторів даної монографії, яка докорінно відрізняє їх від інших описаних в літературі досліджень, є те, що на кожному технологічному етапі механохімічної обробки шихти фазові складові продуктів МХ синтезу обов'язково досліджували методом рентгеноструктурного аналізу з повним уточненням кристалічних структур

сполук, які утворювалися в процесі розмелювання вихідних сумішей в кульовому млині. Важливість зазначених структурних розрахунків полягає у тому, що саме структурні зміни (тобто, суттєвий зсув атомів з їх звичайних положень в структурі, наявність структурних дефектів та, навпаки, занурення до ґратки додаткових атомів компонентів шихти або доквілля) можуть суттєво впливати на електронну структуру фази, а значить, і на її фізичні властивості синтезованого продукту.

Слід також зазначити, що механохімічний синтез в роботі здійснювали в режимі механічного сплавлення (mechanical alloying) для забезпечення проходження взаємодій між компонентами шихти, в якості якої були використані різні за складом суміші TiC-VN, TiC-ZrC, TiN-VN, Ti_{ПТ4}-VN-C та Ti-VN-C, що в основному містять біосумісні сполуки TiC та VN. В результаті проведених механохімічних синтезів було отримано низку активованих порошкових нанорозмірних сумішей, які є переважно двофазними та містять обмежені тверді розчини (Ti,V)C, (V,Ti)N, (Ti,Zr)C, (Zr,Ti)C, (Ti,V)N, наявність яких безперечно свідчить про успішне проходження процесу механічного сплавлення.

Подальше компактування отриманих сумішей та завершення процесу формування багатокомпонентного твердого розчину (Ti,V)(C,N) було здійснено методом реакційного гарячого спікання в умовах високого барометричного навантаження (НРНТ метод спікання, 7,7 ГПа, 2150 °C). В результаті із використанням різних за складом МХ оброблених сумішей TiC-VN, Ti_{ПТ4}-VN-C та Ti-VN-C було отримано однофазний щільний композит, який являє собою термічно стабільний твердий розчин Ti_{1-x}V_xCN. Вивчення механічних властивостей цієї сполуки дозволяють вважати синтезований матеріал перспективним для нанесення з нього на поверхню деталей медичного призначення зносостійких захисних покриттів або для його використання в якості зміцнюючої добавки до медичного титанового сплаву.

Більше того, застосоване в даній роботі поєднання обох методів синтезу (механохімічний синтез в режимі механічного сплавлення з наступним реакційним гарячим спіканням) для утворення сполуки Ti_{1-x}V_xCN, на наш погляд, з певними нюансами може реалізовуватися і при взаємодії інших монокарбідів та мононітридів IVb та Vb груп Періодичної системи. В цілому формування інших композицій багатокомпонентних сполук типу (Me^I,Me^{II})(C,N) з використанням зазначеного двостадійного методу синтезу здається цілком реалістичним, але при виборі придатних для цього вихідних сумішей Me^IC-Me^{II}N доречно враховувати схильність окремих монокарбідів та мононітридів піддаватися впливу як МХ синтезу, так і реакційному гарячому спіканню. Цей метод може бути корисним також і при синтезі PсBN керамічних матеріалів на основі кубічного нітриду бору, при реалізації якого двофазні зв'язки до сBN типу Me^IC-Me^{II}N можуть перетворитися на однофазні тверді розчини (Me^I,Me^{II})(C,N), що безумовно вплине на функціональні та експлуатаційні властивості матеріалу, призначеного для його використання при створенні ріжучого інструменту.

РОЗДІЛ 1

1. АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ З ВЛАСТИВОСТЕЙ МЕДИЧНОГО ТИТАНУ ТА ОБЛАСТЕЙ ЙОГО ВИКОРИСТАННЯ В МЕДИЦИНІ

Навіть у мирні часи проблема розвинення(розвитку) різноманітних патологій опорно-рухового апарату була і є надзвичайно актуальною як у всьому світі, так і в Україні, зокрема. Так, за даними ВООЗ дегенеративно-дистрофічними захворюваннями суглобів все частіше страждають люди працездатного віку (30–60 років), які складають 40-60 % всього населення країн. При цьому поступово збільшується частка людей похилого віку, які потребують специфічного догляду та лікування, що стає значною соціально-економічною проблемою. Окрім цього через розв'язану росією в Україні війну, кількість хворих, які проходять лікування за допомогою протезування і потребують використання різноманітних імплантів, суттєво збільшилася за рахунок поранених військових та цивільних громадян. Зважаючи на викладене вище, розробка та створення матеріалів для нового покоління імплантів, які б відрізнялися підвищеним строком експлуатації та покращеними механічними характеристиками, є в наш час актуальним та важливим завданням.

1.1. Матеріали для виготовлення імплантів

1.1.1. Шляхи відновлення функціональності кістки за допомогою імплантів. Відомо, що людська кістка складається з клітин та міжклітинної речовини. Кісткова тканина містить жир, мінерали, воду, а також органічну фазу, складовими якої є структурний білок, колаген I типу, кісткові морфогенетичні білки [1,2,3,4,5]. Основним же компонентом кістки є гідроксиапатит кальцію ($\text{Ca}_{10}[\text{PO}_4]_6(\text{OH})_2$). Цей мінерал є метаболічно активною речовиною, що працює як резервуар для основних електролітів, таких як магній і цинк [6]. Функція кристалів гідроксиапатиту і молекул колагену полягає в забезпеченні гнучкості, міцності та жорсткості кістки. Ці два компоненти становлять приблизно 95% сухої кістки [1,6]. Кістки можна класифікувати як компактні кістки (кортикальні кістки) і трабекулярні кістки (губчасті кістки).

З біологічної точки зору, кістка — це складна тканина, яка безперервно зазнає динамічного біологічного ремоделювання, в якій остеокласти реабсорбують зрілу кісткову тканину, тоді як остеобласти генерують нову кістку для підтримки здорового кісткового гомеостазу. Такий процес регенерації дає кістці здатність відновлюватися для загоєння пошкоджень. Однак, коли пошкодження кістки перевищує критичний розмір (приблизно більше 1 см³), регенерація стає неможливою [7,8]; а значить, потрібне зовнішнє втручання для сприяння самовідновленню кістки [5,8,9,10,11]. Однак відновлення такого критичного дефекту кістки важко реалізувати через складність факторів, що

впливають на лікування. Зокрема, це розташування та поширеність пошкодження чи дефекту, стан капсули м'яких тканин, механічне навантаження та рухи ураженої кістки, вік, метаболічні захворювання та ускладнення, пов'язані зі станом здоров'я пацієнта [9,12].

Одним із найкращих варіантів втручання задля уникнення можливого імунного відторгнення є використання аутоотрансплантатів із власної кістки пацієнта. Однак аутоотрансплантат зазвичай обмежений за розміром і якістю, що, як правило, несе ризик ускладнень, таких як хворобливість донорської частини та тривалий час операції, а також призводить до додаткової травми кістки [5,9,13,14]. Іншим варіантом відновлення є використання алогенної кістки, але такі імплантати зазвичай призводять до імунного відторгнення, передачі захворювання, що пов'язано зі збільшенням можливості перехресного інфікування та уповільненням процесу загоєння. Останнім часом з'явилася альтернатива використання штучних кісткових імплантатів, виготовлених з біоматеріалів [5,9,10,15,16,17].

Основною ціллю застосування імплантату є відновлення функціональності кістки та сприяння регенерації кісткової тканини. Тобто, імплант повинен відповідати таким вимогам: (i) хороша біосумісність, включаючи гістосумісність і сумісність крові; (ii) гарантувати придатність поверхневого матеріалу для клітинної адгезії, проліферації та диференціювання; (iii) утримувати мережу взаємопов'язаних пор для росту клітин і транспортування поживних речовин і метаболічних відходів; (iv) мати відповідні механічні властивості, які: забезпечують позитивну роботу імплантату відповідно до потреб оточуючих тканин, мінімізують екранування напруги та витримують вимоги до анатомічного навантаження [4,5,15,18,19,20,21,22,23].

1.1.2. Природні та металічні матеріали для виготовлення імплантів.

Використання у лікуванні природних біоматеріалів розпочалося ще в давнину, коли єгиптяни використовували тканини тварин як шов для заклеювання ран [24], а у стародавній Фінікії штучні зуби кріпили до нормальних зубів за допомогою золотого дроту [25]. У 1791 році мінералогом Вільямом Грегором був відкритий хімічний елемент Титан, відкриття якого згодом виявилось революційним у галузі ортопедичних біоматеріалів [26]. Проте найперші зареєстровані спроби ендопротезування кульшового суглоба відбулися в 1891 році з використанням слонової кістки для заміни голівок стегнових кісток пацієнтів, у яких тазостегнові суглоби були пошкоджені туберкульозом [27]. І лише в середині двадцятого століття було реалізовано сучасну інтерпретацію металевому кульшового імплантату [28]. Відтоді світовий ринок ортопедичних імплантатів значно зріс і, за прогнозами, до 2025 року досягне 8,97 мільярдів доларів США [29].

Зазвичай, в якості імплантів, а також пристроїв фіксації хребта, заміни дисків хребта, серцево-судинних стентів тощо, використовуються різні металеві матеріали. До таких матеріалів належать нержавіюча сталь, сплави Co–Cr–Mo, титанові сплави та більш спеціалізовані сплави як, наприклад, Au–Pd. В переліку даних матеріалів особливе місце посідають титанові сплави, оскільки саме вони

мають такі особливі характеристики, як низький модуль пружності, відмінну корозійну стійкість і підвищену біосумісність [30]. Модуль пружності у випадку протезування є особливо важливим, оскільки при великих різницях у значенні модуля пружності кістки і імплантату, спостерігається реабсорбція природної кістки, що веде до розхитування імплантату, що є першочерговою причиною повторної операції [31]. Іншою відомою та добре задокументованою причиною проблеми з імплантом є некроз кістки. Це явище пов'язане з продуктами зносу матеріалу імплантату. Було показано, що такі продукти зносу мігрують і накопичуються на межі кістки та ніжки імплантату, тим самим сприяючи загибелі кісткових клітин.

1.1.3. Титанові сплави та їх застосування в якості імплантів. Титанові сплави класифікуються за кількома категоріями на основі вмісту в них стабільної гексагональної модифікації α -титана та високотемпературної кубічної модифікації β -титана. А саме, α -сплави переважно містять α -фазу, майже α -сплави містять 1–2 % β -фази, α - β сплави при нагріванні містять 10–30 % β -фази, а метастабільні β -сплави складаються переважно з β -фази [32]. Всі категорії розглянутих титанових сплавів мають власні унікальні металургійні властивості, які можна використовувати для використання в біомедичних цілях. Так, α -сплави мають чудові корозійні властивості, однак вони мають відносно низьку міцність на розрив порівняно з α - β та β -сплавами [33]. Проте α -сплави мають вищу міцність на розтяг, ніж їх α - β -аналоги [34]. α -сплави в основному використовуються в хімічній та машинобудівній промисловості, а в біомедичній галузі знайшли своє застосування або α - β , або метастабільні β -сплави. Серед них найбільш часто використовуваними в біомедичній галузі титановими α - β сплавами на сьогодні вважаються сплави Ti–6Al–4V і Ti–6Al–7Nb [35]. Між тим останнім часом велика увага приділяється дослідженню саме метастабільних сплавів β -Ti з наміром виявити нові підходи до покращення *in vivo* ефективності медичних пристроїв на основі титану [36,37,38,39].

Виробництво титанових імплантів суттєво прискорилося після закінчення Другої світової війни, і вже понад півстоліття титан та його сплави є звичайними матеріалами для використання в біомедичній промисловості [40]. Вражаючи трибологічні властивості та здатність до остеоінтеграції титану роблять його привабливим кандидатом для різноманітних клінічних застосувань, включаючи щелепно-лицеву хірургію та протези суглобів. Одним із найбільш поширених застосувань титанових сплавів є їх використання у якості штучного стегна, яке складається з кількох компонентів, кожен з яких виготовлений з іншого матеріалу з відповідними бажаними характеристиками, що відповідають функціональним потребам цього компоненту. Титан найчастіше використовується як ніжка стегнової кістки (як показано на Рис. 1.1), але також може використовуватися в інших компонентах.

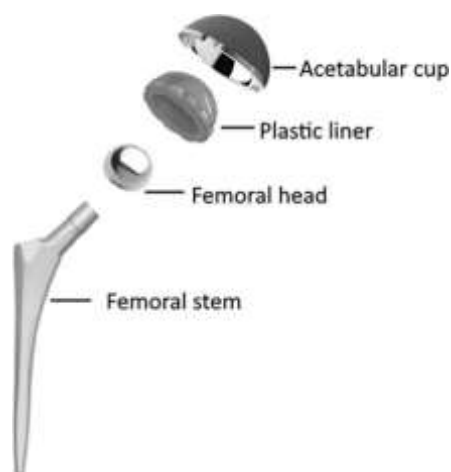


Рис. 1.1. Складові протезу суглоба (бедра) [1]. Acetabular cup-голівка суглобу, Plastic liner-пластикові вкладки, Femoral head-голівка стегнової кістки, Femoral stem-стегнова ніжка з титану.

Альтернативне клінічне застосування титану та його сплавів включає також протезування колінного суглоба, при якому титан використовується для заміни аутогенного гомілкового компонента суглоба. Широкого застосування набули титан та його сплави в стоматології та щелепно-лицевій хірургії, де їх використовують для виготовлення гвинтів, що утримують протези на місці, або пластин і гвинтів для відновлення щелепно-лицевих деформацій та травматичних ушкоджень.

В цілому, використання титану як матеріалу для медичних пристроїв неймовірно різноманітне: від кардіостимуляторів до функціональних імплантів [41]. На сьогодні 70–80% усіх матеріалів імплантів, що використовуються, є металевими, і більшість з них виготовляються саме з медичного титану [42].

1.2. Загальна біосумісність титану та титанових сплавів

На біосумісність титану впливає ряд факторів, короткий перелік яких наведено на Рис. 1.2.

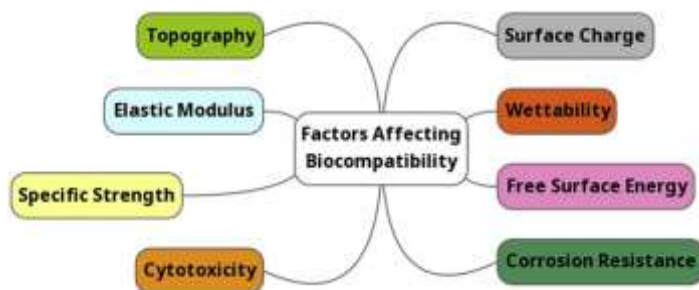


Рис. 1.2. Фактори, що визначають біосумісність титану [1].

Найважливішою характеристикою біоматеріалу є так звана біосумісність *in vivo*, для якої немає загальноприйнятого визначення. В широкому розумінні вважають, що біосумісність – це здатність матеріалу донора вбудовуватися в організм реципієнта, не викликаючи при цьому побічних клінічних проявів, та індукувати клітинну відповідь, необхідну для досягнення оптимального терапевтичного ефекту [43]. Точні характеристики та параметри, необхідні для полегшення остеоінтеграції біосумісних матеріалів ще не до кінця з'ясовані, але низку важливих факторів виявлено [44]. Так показано, що титан і його сплави мають чудову біосумісність внаслідок утворення на поверхні цього матеріалу шару біоінертного оксиду TiO_2 .

Нижче охарактеризовані наведені на Рис. 1.2 фактори, які визначають біосумісність сплавів з медичного титану.

Корозійна стійкість (Corrosion Resistance) є важливою характеристикою, якою повинні володіти металеві біоматеріали. В процесі експлуатації такі біоматеріали будуть піддаватися впливу біологічного середовища організму (тіла живої істоти), яке охоплює багату електролітами (Na^+ , K^+ , Cl^- , PO_4^-) і білками плазми інтерстиціальну рідину, яка може взаємодіяти з поверхнею біоматеріалу. Зазвичай усі метали піддаються електрохімічній корозії, що послабляє структурну цілісність імплантату. Але коли титан піддається впливу середовища *in vivo*, відбувається явище, відоме як авто пасивація. Цей ефект надає титану властивості стійкості до корозії. При цьому титанова поверхня спонтанно утворює захисне оксидне покриття, яке допомагає захистити матеріал від оточуючого біологічного середовища, завдяки чому титан має найвищу корозійну стійкість серед металів, які зазвичай використовуються для виготовлення імплантів (сплави нержавіючої сталі, кобальт-хромові сплави). Водночас, цей оксидний шар, хоча й забезпечує стійкість до корозії, є досить тонким і не створює належного захисту від можливого вивільнення частинок зносу титану в сусідню тканину [45]. Ці частинки зношування становлять серйозну проблему для ортопедичних імплантів [46-49] оскільки вони поширюються по всьому тілу, а їх сліди були виявлені в печінці, селезінці та лімфатичній системі [50]. Таким чином, очевидним рішенням цієї проблеми може бути покращення товщини та стабільності оксидного шару як засобу запобігання або перешкоджання вивільненню металевих частинок з матеріалу імплантів.

Поверхневий заряд (Surface Charge). Значний вплив на біосумісність також має поверхневий заряд матеріалу імпланту, хоча природа цього впливу ще не до кінця з'ясована. Відомо, що під час імплантації на межі імпланту та тканини тіла спостерігається зв'язування білків плазми, спричинене саме поверхневим зарядом біоматеріалу, з подальшим формуванням білкової плівки. У свою чергу, ця білкова плівка може ефективно екранувати заряд поверхні матеріалу та мати значний вплив на адгезію бактерій. Оскільки титан має позитивно заряджену поверхню, то при взаємодії з біотканиною він спочатку утворює нековалентні зв'язки з негативно зарядженими білками, такими як альбумін і фібрoneктин [51,52]. Було виявлено, що фібрoneктин сприяє адгезії

бактерій, тоді як альбумін, в свою чергу, пригнічує адгезію бактерій до поверхонь біоматеріалу [53]. З точки зору взаємодії з самим біоматеріалом, більшість видів бактерій у водному розчині, як правило, мають негативний заряд і тому переважно «прилипають» до позитивно заряджених поверхонь [54]. Дані закономірності були експериментально встановлені та вивчені [55].

Очевидно, що поверхневий заряд має першорядне значення в тому, як біоматеріал взаємодіє з білками плазми, але він також впливає на потенційне утворення біоплівки. Для ефективних маніпуляцій з зарядом поверхні біоматеріалу необхідно розвивати та досліджувати методи модифікації його поверхні. Дослідження модифікації поверхневого заряду, а також розуміння механізму, що лежить в основі того, як поверхневий заряд впливає на остеointegraцію, представлятимуть великий інтерес для розробки ортопедичних біоматеріалів.

Механічні властивості (Модуль пружності - Elastic Modulus, Питома міцність - Specific Strength).

Модуль пружності матеріалу – це опір матеріалу деформації під дією напруги. Можна було б припустити, що ідеальний ортопедичний біоматеріал мав би мати вищий модуль пружності, щоб запобігти подальшій деформації кісток; однак це не так. Кістка завжди адаптується до навантаження. Це означає, що якщо ортопедичний біоматеріал має набагато більший модуль пружності, ніж той, який він замінює, навколишня кістка раптово зазнає набагато меншого навантаження, ніж зазвичай. Як наслідок, це призводить до збільшення активності остеокластів, атрофії кістки та, зрештою, асептичного розхитування, що є основною причиною відторгнення імплантату [56]. Модуль пружності кістки змінюється залежно від типу кістки (губчаста або кортикальна) і напрямку, в якому проводиться вимірювання. Хоча титан має більший модуль пружності, ніж модуль зовнішньої кортикальної кістки, який він замінює при повному ендопротезуванні кульшового суглоба, його модуль пружності все одно нижчий, ніж у багатьох інших металів, що використовуються в ортопедії (Рис. 1.3) [57–60].

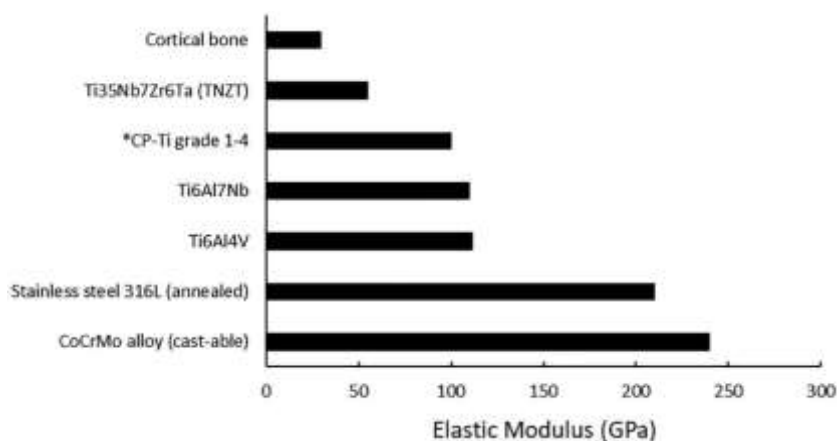


Рис. 1.3. Порівняння модулів пружності різних ортопедичних матеріалів та кортикальної кістки [54].

Титан має найвищу власну питому міцність (співвідношення міцності до ваги) з усіх чистих металів [61]. Це також дуже бажана характеристика для ортопедичного біоматеріалу, який повинен підтримувати стійкі цикли артикуляції протягом тривалого періоду часу. Завдяки цьому у клінічних умовах титан продемонстрував, що його можна успішно використовувати для ендопротезування пацієнтів із ожирінням та надлишковим ожирінням [62, 63].

1.3. Титанові сплави для біомедичного застосування

Вважається, що в цілому механічна поведінка комерційно чистого титану є недостатньою для використання його у якості матеріалу для повної заміни суглоба. Більш ефективним для цієї мети визнано сплав Ti-6Al-4V, який сьогодні залишається найбільшим поширеним титановим сплавом, що використовується у виробництві біомедичних пристроїв. Водночас, через невизначеність біологічної реакції на матеріал, що містить ванадій, було розроблено та апробовано сплав Ti-6Al-7Nb [64], причому, замінюючи ванадій на ніобій було прийнято до уваги пропорційне відношення альфа та бета фаз, які притаманні сплаву Ti-6Al-4V. Подальші дослідження в напрямку зменшення співвідношення альфа/бета фаз в титановому сплаві відкрили сплав Ti-13Nb-13Zr [65], чиї показники міцності порівняні з параметрами сплаву Ti-6Al-4V.

На Рис. 1.4 представлено три різні мікроструктури, що можуть утворитися у сплаві Ti-6Al-4V внаслідок варіювання температури відпалу, швидкості охолодження та остаточної температури старіння.

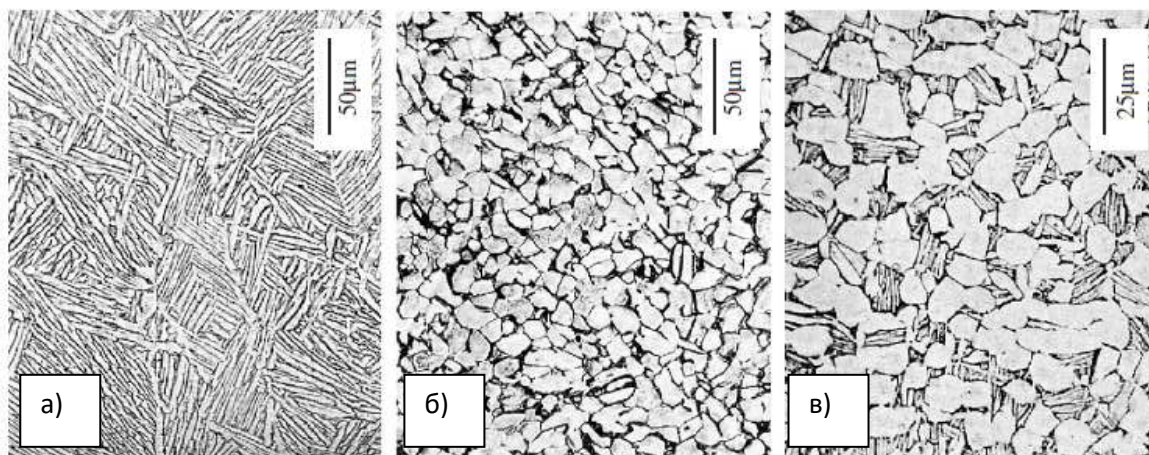


Рис. 1.4. Мікроструктури, які можна одержати в сплаві Ti-6Al-4V в результаті різної термообробки: ламелярна (а), рівновісна (б), бімодальна (в) [66].

Пластинчасту структуру, зображену на Рис. 1.4а, зазвичай отримують в результаті термообробки сплаву вище температури $\alpha \rightarrow \beta$ переходу ($\sim 880^\circ\text{C}$) з подальшим охолодженням на повітрі та старінням при температурі $700 - 800^\circ\text{C}$. Відпал розчину поблизу температури $\alpha \rightarrow \beta$ переходу, наприклад, в інтервалі 800

– 925 °C спричинює виникнення рівновісної структури, Рис. 1.4б. Нарешті, бімодальна структура (Рис, 4в), може бути отримана термообробкою при температурі вищій α - β переходу (зазвичай в межах 900 – 950 °C) з подальшим охолодженням на повітрі і старінням при температурі нижче 700 °C.

Як видно з Таблиці 1, сплави з рівновісної альфа-мікроструктурою мають високу міцність і пластичність, а також відносно низьку тріщиностійкість, тоді як сплави з пластинчастою структурою мають хорошу тріщиностійкість, але дещо поступаються у значеннях міцності та пластичності. Отже, контролюючи мікроструктуру сплаву Ti–6Al–4V, можна забезпечити необхідний рівень його механічних характеристик.

Таблиця 1. Міцнісні характеристики сплаву Ti–6Al–4V [67].

Мікроструктура	Вміст кисню (ат. %)	Границя міцності (МПа)	Границя міцності на розрив (МПа)	Відносне видовження (%)	Зменшення поверхні (%)	Тріщиностійкість (МПа/м ^{1/2})
Рівновісна	0,15 – 0,2	951	1020	15	35	61
Ламеллярна	0,15 – 0,2	884	949	13	23	78
Рівновісна	0,13	830	903	17	44	91
Рівновісна	0,18 – 0,2	1068	1096	15	40	54

Як видно з Рис. 1.5, сплави з бімодальною мікроструктурою демонструють найвищу циклічну втомну міцність. Далі слідує рівновісна структура, а пластинчаста мікроструктура має найнижчу циклічну втомну міцність. Крім того, у сплаві з кожною з цих мікроструктур спостерігається тенденція до росту втомної міцності за умови зменшення розміру зерен.

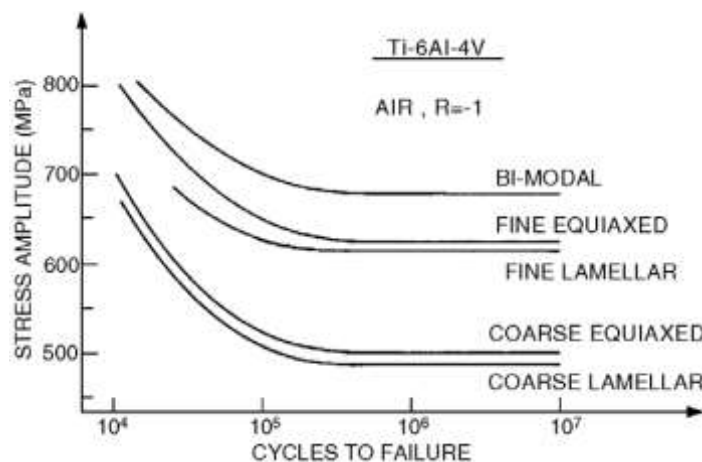


Рис. 1.5. Вплив мікроструктури на циклічну втому сплаву Ti–6Al–4V [67].

Проведені *in vivo* дослідження функціональності клітин живого організму за умови наявності дрібнодисперсного Ti-6Al-4V підтвердили посилення адгезії остеобластів до його поверхні, що спостерігалось раніше у випадку дрібнодисперсного титану промислової чистоти 2 ступеня [68]. Однак у випадку сплаву Ti-6Al-4V інтерпретація цих даних є більш складною, оскільки до уваги треба приймати розміри як α , так і β частинок, а також однорідність їх розподілу, тощо. Причому, ці особливості неможливо напряму пов'язати з конкретним параметром обробки сплаву. Так, Рис. 1.6 показує, що низька температура відпалу впливає на нанотвердість окремих α і β фаз, але майже не впливає на мікротвердість всього сплаву

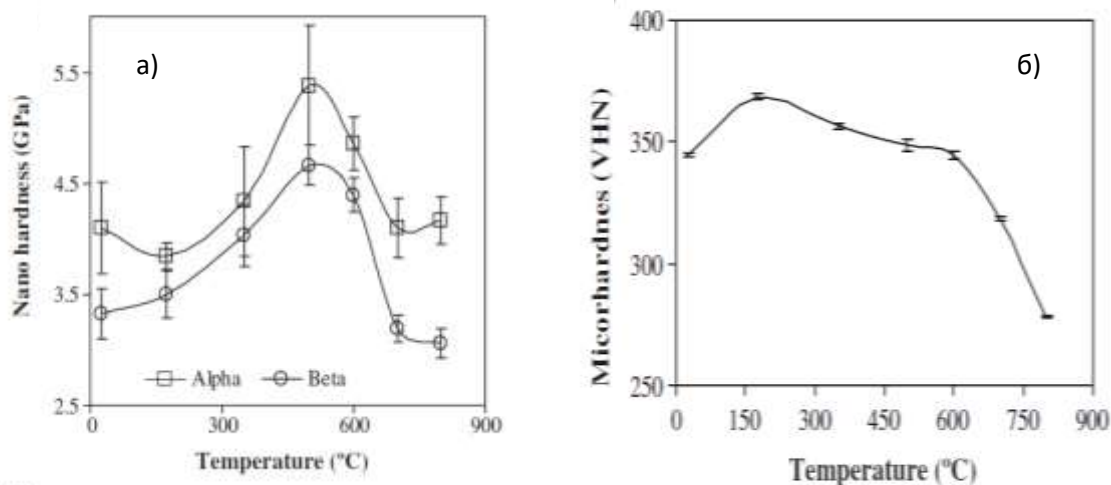


Рис. 1.6. Залежність твердості від температури відпалу для нанозернистого Ti-6Al-4V: (а) нанотвердість α -та β -фаз; (б) загальна мікротвердість [69].

В результаті проведених експериментальних досліджень висунуто припущення, що використання матеріалів з дрібнодисперсною структурою у якості імплантів значно підвищує механічний та біологічний відклик організму у порівнянні зі сплавами, що мають звичайну мікроструктуру. А те, яким саме чином формувати дрібнодисперсну структуру в біосумісних сплавах (таких, що містять у своєму складі V, Nb, Zr, Ta, тощо), на сьогодні залишається предметом інтенсивних досліджень.

Останніми роками спостерігається значний прогрес у дослідженнях біосумісних метастабільних β -титанових сплавів. Основною метою розробки таких матеріалів було зменшення вдвічі модуля пружності матеріалу, наближаючи його до модуля пружності кістки, а також підвищення біосумісності. Але на даний час такі матеріали розглядаються для використання в таких напрямках як спінальна хірургія, травматологія тощо, а покращення механічних властивостей досягають в основному за рахунок штучного старіння. На сьогодні використовуються такі три β -сплави (TriOsteum), які були одночасно

розроблені та запатентовані у Японії та США: Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr, Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF), Ti-35Nb-7Zr-5Ta [68].

Показано, що β -сплав Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr після загартування у воду окрім β -фази має у своєму складі ще орторомбічну мартенситну α'' фазу та демонструє модуль пружності 65 ГПа [70]. При цьому встановлено, що саме середній розмір зерен β -фази та об'ємна доля мартенситу мають визначальний вплив на його механічні характеристики (Рис. 1.7). Наприклад, в результаті обробки сплаву при 850 °С протягом 1 год в ньому формуються зерна β -фази розміром ~ 50 мкм, частина якої трансформується у мартенситну α'' фазу. В такому матеріалі границя міцності сплаву сягає ~ 250 МПа, а відносне видовження ~ 45 %. Зі зміною параметрів термообробки до 750 °С та 0,5 год розмір зерен β -фази зменшується до 25 мкм та значно зменшується відносний вміст мартенситної частки. В такому сплаві границя міцності зростає до 400 МПа зі зменшенням відносного видовження до 30 %, але зміни у величині модуля пружності при цьому не спостерігається [71].

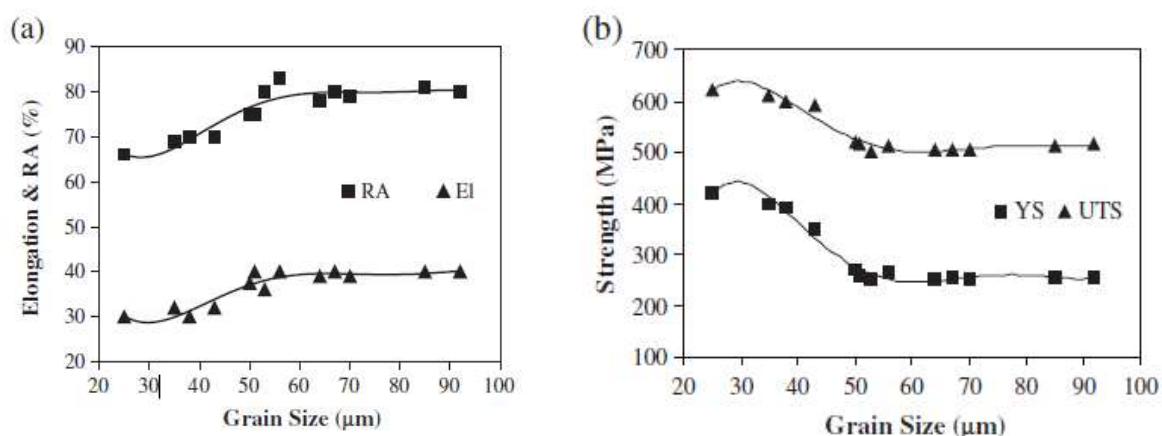


Рис. 1.7. Вплив розміру зерен на відносне видовження (Elongation) (a) та на границю міцності (Strength) (б) для сплаву Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr [70].

Міцність сплаву Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr можна також підвищити за рахунок старіння, але цей ефект відбувається за рахунок зміни пластичності та модуля пружності. Границю міцності у 1150 МПа досягнуто після тривалої (48 год) термообробки при 450 °С. Однак така обробка також впливає на відносне видовження, яке зменшується на 3 % (Рис. 1.8) та на ріст модуля пружності до 85 ГПа. Аналіз мікроструктури зміцненого після старіння сплаву показує преципітати ω - або α' -фаз; термообробка при температурах нижче 400 °С веде до виділення ω -фази, а старіння при вищих температурах або більш тривалому часі спричинює формування суміші ω - та α' -фаз (Рис. 1.9). І нарешті, старіння при температурах вищих за 475 °С веде до формування лише преципітатів α' -фази [71].

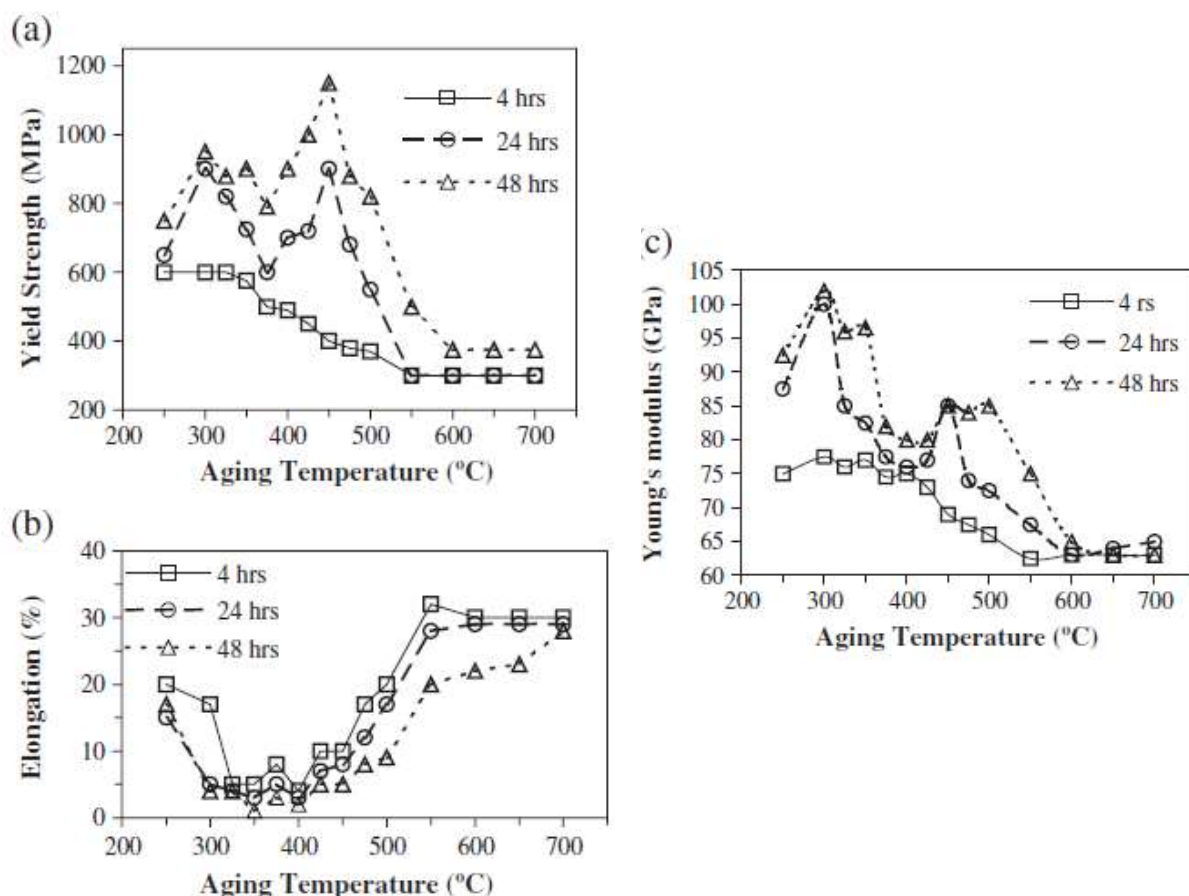


Рис. 1.8. Вплив часу та температури термообробки на границю міцності (Yield Strength) (а); видовження (Elongation) (б) та модуль Юнга (Young's modulus) (в) сплаву Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr [71].

На відміну від сплаву Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr загартування у воді сплаву Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF) залишає в ньому структуру β -фази. Сплав TMZF має вищу границю міцності (1000 МПа) та 18 % відносного видовження у порівнянні з відпаленим сплавом Ti-6Al-4V. Також цей сплав демонструє дещо нижчі значення модуля пружності (79 – 84 ГПа), ніж у Ti-6Al-4V, але значно вищі, ніж у Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr. Границю міцності сплаву TMZF також можна підвищити термообробкою, збільшуючи при цьому також і модуль пружності [72].

Сплав Ti-35Nb-7Zr-5Ta має найменший модуль пружності (55 ГПа) серед розроблених останнім часом сплавів [20]. Характеристики міцності цих сплавів, яких можна досягти різними методами обробки, зведено в Таблиці 2. Слід відмітити, що збільшення границі міцності супроводжується збільшенням модуля пружності.

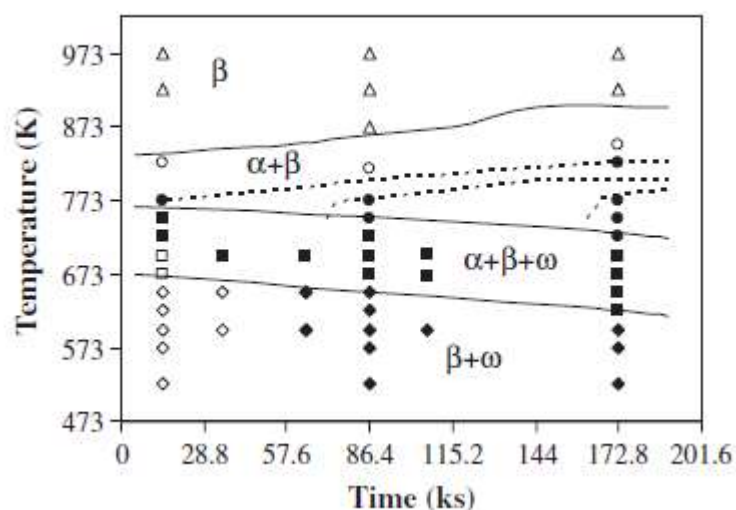


Рис. 1.9. ТТТ (час-температура-перетворення) діаграма для сплаву Ti-29Nb-13Zr-4.6Ta. Відкриті символи відповідають зразку з мартенситною фазою [71].

Таблиця 2. Міцнісні характеристики сплаву Ti-35Nb-7Zr-5Ta [73]

Термообробка	Границя міцності (МПа)	Границя міцності на розрив (МПа)	Відносне видовження (%)	Зменшення поверхні (%)
Без обробки (0.06 O)	530	590	21	69
260 °C 4 год (0,06 O)	630	686	17	42
260 °C 4 год, охолодження на повітрі. 427 °C 8 год (0,06 O)	697	753	15	35
Без обробки (0.46 O)	937	1014	19	55
260 °C 4 год (0,46 O)	1007	1055	12	27
260 °C 4 год, охолодження на повітрі. 427 °C 8 год (0,46 O)	1202	1244	8	16
Без обробки (0.68 O)	1081	1097	28	50
260 °C 4 год (0,68 O)	1222	1252	9	13
260 °C 4 год, охолодження на повітрі. 427 °C 8 год (0,68 O)	1334	1260	7	9

1.4. Механічні характеристики композиційних матеріалів на основі титану, армованих частинками карбідів та боридів

З метою покращення механічних властивостей β -Ti сплавів широко використовується спосіб їх армування частинками карбідів, боридів, тощо [72]. Таким чином, можна значно підвищити міцність металевих матричних композитів, оскільки під час деформації частинки армуючої фази можуть нести більшу частину навантаження [72]. Загалом, для досягнення хорошого ефекту зміцнення та адгезії армуючі частинки повинні мати високу міцність і твердість, хорошу змочуваність, а також коефіцієнт теплового розширення, близький до коефіцієнта теплового розширення матриці. Таким чином, можна досягнути рівномірного розподілу твердих частинок у матриці та хорошого міжфазного зв'язування. Звісно, що такі армуючі частинки повинні також бути біосумісними [70–74].

Армуючими частинками для композитів з титановою матрицею в основному слугують карбіди [74,75], бориди [74,75], оксиди [69] та силіциди [54]. Карбід титану (TiC) є ідеальною зміцнюючою частинкою композитів з титановою матрицею через його високу хімічну стабільність, густину ($4,93 \text{ г/см}^3$) і коефіцієнт теплового розширення ($7,7 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) близький за значенням до чистого Ti [75]. Крім того, TiC може легко утворювати міцні міжфазні зв'язки з титановою матрицею для утворення композиту на його основі [75]. Водночас частинки TiC мають набагато вищу міцність і твердість, ніж матриця Ti, що сприяє міцності композитів Ti–TiC [75].

Методи одержання композитів, зміцнених TiC, в основному включають топлення [36], саморозповсюджуваний високотемпературний синтез [37], гаряче пресування [38] і спікання під високим тиском [39]. Спікання під високим тиском було використано для приготування композитів матриці з мікро/наночастинками Ti з перевагами простої обробки та вдосконаленої мікроструктури отриманих композитів [27,39]. У роботі [27] композит β -Ti–Nb, зміцнений TiC, був виготовлений шляхом спікання порошків попередньо оброблених у кульовому млині з додаванням стеаринової кислоти під тиском 3 ГПа. Композит із вмістом 45 об.% TiC/ β -TiNb показав межу текучості при стисненні 1990 МПа та максимальне видовження 9,12% завдяки зменшенню розміру зерен та наявності частинок TiC. Розмір зерна карбіду титану у композиті склав 500 нм і частинки були рівномірно розподілені по матриці без агломерації.

Як вже зазначалося вище, сплав Ti–6Al–4V широко використовується в ортопедичних протезах, проте дослідження показали, що V може спричиняти цитотоксичні ефекти [18], а Al викликати крихкість кісток [19] і рак молочної залози [20]. Наразі інтенсивно досліджуються сплави Ti, що містять Nb, оскільки Nb є нетоксичним елементом [1].

Особливої уваги заслуговує трибологічна поведінка біосумісних титанових сплавів, оскільки вона демонструє таку саму тенденцію, що й інші металеві матеріали: конкретніше, встановлено обернену пропорційність між об'ємом зношування та твердістю матеріалу [1]. Тому, у випадку виникнення

тертя між більш твердим матеріалом, таким як кераміка, і більш м'яким матеріалом, таким як метал, пошкодження від зносу, як правило, є вищими в останньому. При розробці матричних композиційних матеріалів, зокрема, на основі титану, цю проблему також необхідно приймати до уваги. Фактично, критичним фактором для механічної та трибологічної поведінки композиційних матеріалів на основі титану є ступінь адгезії на межі матриця-армуюча частинка, де відбувається передача навантаження [1]. Міцний зв'язок між фазами композиту значною мірою залежить від того, яким чином цей композит був виготовлений.

Властивості карбідної фази, як відомо, сильно залежать від її складу. Відомо, що TiC має кубічну кристалічну структуру типу NaCl (просторова група $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$, параметр ґратки 0,4327 нм), з атомами Ti , розташованими в ГЦК підґратці та атомами C розміщеними в її октаедричних порах [76]. Проте, чим нижчий вміст C у TiC , тим менший параметр ґратки [77] і вища його твердість [78].

Бориди перехідних металів, такі як TiB , також формують нестехіометричні сполуки [78]. Борид титану TiB зазвичай має високу твердість, низьку густину ($4,54 \text{ г/см}^3$), та морфологію коротких волокон, які називаються вусами [79]. Ця морфологія походить від орторомбічної кристалічної структури типу FeB (просторова група Pnma) [80]. Орторомбічний TiB забезпечує таке розташування атомів B у кристалічній ґратці, що спричинює анізотропний характеру дифузії, який сприяє асиметричному росту вусів. Через обмежену розчинність C і B у поліморфних модифікаціях α та β титану можна створити матричні композити, армовані TiC і TiB . Узагальнюючи результати досліджень останніх років можна зробити висновок, що композити на основі титану армовані частинками TiC і TiB демонструють підвищення механічної міцності на 15 % порівняно з неармованими сплавами.

Крім цього, Souza et al. [81] отримали матричний композит з суміші порошків Ti з B_4C (1,9 мас.%) з подальшим її гарячим пресуванням. Результати дослідження такого композиту показали, що об'єм зносу отриманого матеріалу є вдвічі меншим у порівнянні з неармованим Ti , що вказує на його підвищену стійкість до трибокорозії. Подібним чином Ruinfeng Li та ін. [82] одержали композит з порошкової суміші сплаву Ti-6Al-4V з B_4C (5 мас. %), яку піддали лазерному спіканню.

Були зроблені спроби методом гарячого пресування виготовити композит на основі титану армований карбідом ніобію NbC [83], в результаті чого було встановлено, що чим більший вміст армуючої фази NbC , тим вищий вміст фаз TiC і $\beta\text{-Ti-Nb}$ в одержаному композиті. На жаль, при цьому спостерігалася агломерація частинок TiC , яка впливає на трибокорозійну стійкість матеріалу негативно. Надалі подібний композиційний матеріал було одержано методом дугового топлення з використанням сплаву Ti-40Nb в якості металевого реагенту [84]. Таким способом було виготовлено новий композит на основі титану, армований NbC , який продемонстрував вищу стійкість до трибокорозії, ніж неармований сплав Ti-40Nb , зменшивши об'ємну частку зносу приблизно вдвічі.

Цікавим виявився факт, що, визнаючи обумовлені морфологією позитивні властивості армуючої добавки бориду титану TiB, спроби отримати матрицю β Ti-Nb, зміцнену вусами TiB, були відсутні. Проте недавні дослідження авторів [75] були направлені на те, щоб усунути цю прогалину. При цьому очікувалося, що, додаючи порошок NbB₂ до сплаву β -Ti-40Nb, атоми Nb і В, що походять з NbB₂, збільшать вміст Nb у сплаві β -Ti-Nb та виділять вуса TiB. Крім того, було досліджено ефект одночасного формування частинок TiC і TiB в матриці β -Ti-Nb при введенні до шихти порошок В₄С.

Результати проведеного за методом Рітвельда кількісного рентгенівського фазового аналізу одержаних композиційних матеріалів узагальнені в Таблиці 3. Дифрактограми одержано в інтервалі кутів $2\theta = (20 - 80)^\circ$. Аналізуючи отримані дані, зроблено висновок, що найменший параметр ґратки має неармований сплав Ti-40Nb, а β -фаза титану у всіх трьох композитах має більший параметр ґратки, що свідчить про певне збільшення вмісту Nb.

Таблиця 3 - Результати кількісного рентгенівського фазового аналізу спечених композитів на основі сплаву Ti-40Nb [75]

Шихта	β фаза		TiC		TiB
	%	a, нм	%	a, нм	%
Ti-40Nb вихідний	100	0,3288	-	-	-
Ti-40Nb + 5NbC	92	0,3291	8	0,4322	-
Ti-40Nb + 5NbB	86	0,3295	-	-	14
Ti-40Nb + 5В ₄ С	62	0,3291	7	0.4318	31

Що до фази TiC, сформованою у композиті в результаті взаємодій основи з В₄С, то параметр її ґратки є меншим, ніж у композиті, який було отримано додаванням NbC. Таку різницю в значеннях можна пояснити різним вмістом вуглецю у карбідній фазі. Для найменшого значення параметру ґратки характерним є склад карбіду TiC_{0,67}, а найбільше значення відповідає складу TiC_{0,70} [86]. І таке варіювання складу фази TiC може істотно впливати на властивості композиту. Автори [75] показали, що чим нижчий вміст С, тим вища твердість матеріалу за рахунок збільшення вакансій у підґратці С [77].

Кількісний склад поданих в Таблиці 3 композитів Ti-Nb-C:

Ti-40Nb+5NbC: 68,8Ti+27,4Nb+3,8C, ат.%;

Ti-40Nb+5В₄С: 66,0Ti+22,6Nb+2,3C + 9,1В, ат.%

При цьому, співвідношення С/Ті вище складу евтектики на 3,1% [86]. Таким чином, результати рентгенівського фазового аналізу свідчать про те, що вміст С у фазі TiC відповідає заевтектичному (гіперевтектичний).

Що до боридних фаз В, які утворюються в композиті на основі титану з додаванням до нього NbB₂ та В₄С, то встановлено формування фази TiB, яка характеризується орторомбічною кристалічною структурою. При цьому введення бориду NbB₂ спричинило ріст параметру а ромбічної ґратки, в той час як введення В₄С викликає збільшення її параметру с, крім цього, обидві фази TiB

мають близькі значення об'ємів кристалічної ґратки (біля $0,0875 \text{ нм}^3$). Отримане значення дещо перевищує наведене для стехіометричного TiB в літературі ($0,0852 \text{ нм}^3$) [80]. Наявне збільшення об'єму ґратки, ймовірно, пояснюється утворенням фази TiB, що має підвищений вміст B [87]. Кількісний склад дослідженого композиту:

Ti-40Nb+5NbB₂: 67,5Ti+26,3Nb+6,2B, ат.%,

а відносний вміст B/Ti вище евтектичного складу 7,5%.

На Рис. 1.10 представлено SEM фотографії мікроструктури виготовлених композитів Ti-40Nb+5NbB₂ разом із результатами локального енергедисперсійного аналізу.

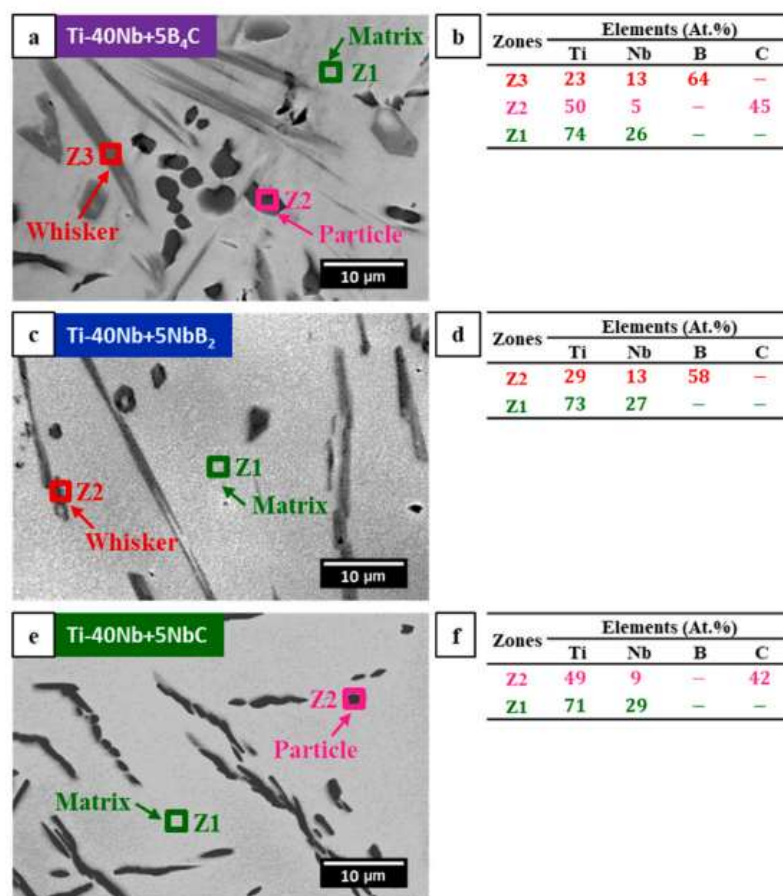


Рис. 1.10 . SEM фотографії разом з результатами енергодисперсійного аналізу композитів системи Ti-Nb-(B)-C: композит Ti-40Nb+5B₄C (a і b), композит Ti-40Nb+5NbB₂ (c і d), композит Ti-40Nb+5NbC (e і f) [75].

В мікроструктурі композиту, армованому частинками B₄C (Рис. 1.4a), можна виділити дві характерні області (темного та світлого тону). В області темного кольору можна виділити фази з різною морфологією: перша, майже симетрична область та область з видовжену голчастою структурою. Тобто, в композиті утворилися частинки карбіду титану та вуси бори́ду титану. Проведений енергодисперсійний аналіз підтвердив наявність бору тільки в голчастій структурі (область Z3), а вуглець було виявлено у області частинки

(Z2). В області Z1 не виявлено ані вуглецю, ані бору, тобто це область матриці, що складається з Ti та Nb.

Мікроструктура композиту, який армований частинками NbB_2 (Рис. 1.10с), представлена подовженими темними областями, які розповсюджені у світлих областях. Проведений енергодисперсійний аналіз підтвердив наявність бору лише у голчастих областях.

Таким чином, проведені дослідження кристалічної структури і мікроструктури, виявили дві нові альтернативи для титан-матричних композитів, а саме, титанову матрицю можна зміцнити не лише частинками TiC, але й вусами TiB або одночасно TiC і TiB.

Результати досліджень механічних характеристик (мікротвердості за Вікерсом та модуля пружності) одержаних композитів на основі системи Ti-40Nb представлено на Рис. 1.11, 1.12.

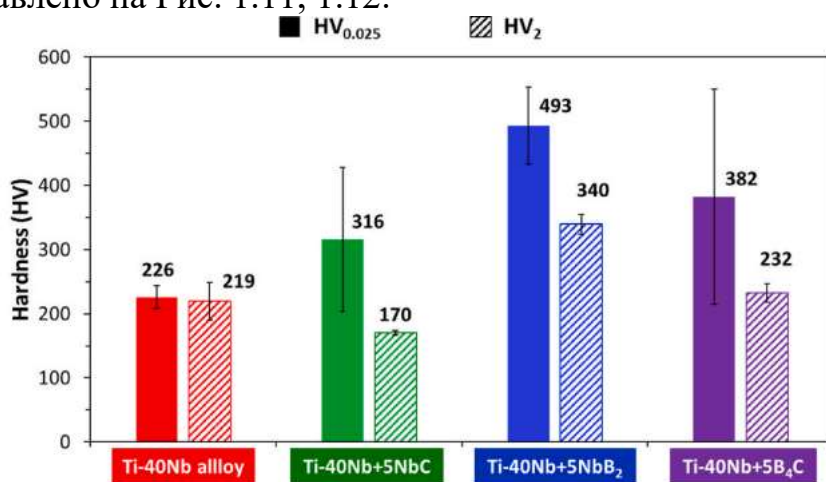


Рис. 1.11. Мікротвердість за Вікерсом композитів Ti-40Nb, армованих частинками TiC, TiB та TiC/TiB [75].

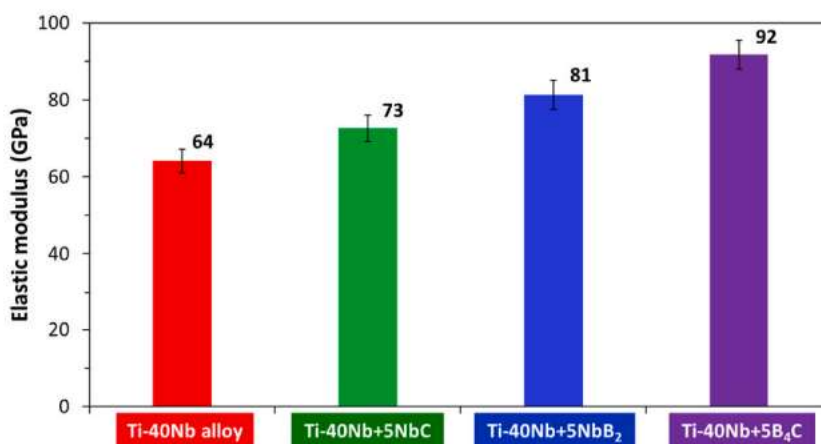


Рис. 1.12. Модуль пружності композитів Ti-40Nb, армованих частинками TiC, TiB та TiC/TiB [75].

Вочевидь асиметрична морфологія частинок TiB (вусів) сприяє значному зміцненню композиту, армованому частинками NbB_2 (до значення

макротвердості 340 ± 16 HV₂. Проте під час пластичної деформації збільшення вмісту армуючої речовини такої форми може спричинити утворення пустот.

Вибір армуючої речовини був вирішальним для значення модуля пружності. Так, композит армований частинками NbC, має найменший модуль пружності (73 ± 3 ГПа). Але всі три синтезовані композиційні матеріали системи Ti-40Nb β -типу мають значення модуля пружності нижчі, ніж сплав Ti-6Al-4V, який широко використовується в біомедичній галузі. Цей факт робить одержані матеріали з матрицею Ti-40Nb перспективними для виготовлення імплантів та інших медичних пристроїв.

1.5. Стислі висновки з літературного огляду та постановка завдання дослідження

Проведений аналіз літературних джерел дозволяє зробити певні узагальнюючі висновки щодо матеріалів, які на даний час використовуються для створення на їх основі штучних імплантів та інструментів медичної техніки, з особливостей прояви біосумісності цих матеріалів з живими істотами, а також з основними властивостями та характеристик матеріалів, придатних для медичного застосування.

Так, відомо, що на сьогодні понад 70 % хірургічних інструментів, імплантів та понад 95 % ортопедичних протезів (статистичні дані Міністерств США та Японії) виготовляються з металів (в основному з медичного титану Ti-6Al-4V). Окрім цього серед нещодавно розроблених біосумісних титанових сплавів слід відзначити корозійно стійкі сплави Ti-13Zr-13Ta, Ti-12Mo-6Zr-2Fe, Ti-15Mo-2.8Nb-0.2Si-0.28O. Встановлено, що модуль Юнга цих матеріалів зменшується до 40 – 60 ГПа, що є великою перевагою задля запобігання накопиченню механічних напружень у матеріалі протезу [88]. Проте дослідження показують, що таким матеріалам не вистачає антибактеріальної здатності. Повідомляється також, що частота інфекцій при використанні сплаву Ti-6Al-4V коливається від 2% до 30% залежно від хірургічної операції та часу загоєння [89]. Новітні композити графен/Ti-6Al-4V, що виготовлені методами порошкової металургії, демонструють відмінні механічні властивості, але вихідні порошки Ti-6Al-4V є дорогими через спеціальну технологію їх виробництва [90]. Авторами [91] сплав Ti-6Al-4V був виготовлений з використанням порошків TiH₂ і порошків проміжного сплаву 60Al-40V, але TiH₂ необхідно було попередньо обробляти у високому вакуумі [91]. В роботі [92] порошок Ti-6Al-4V виготовили із суміші порошку гідрид-дегідриду (HDH) Ti, порошку Al і порошку сплаву 35Al-65V, а потім одержаний порошок був підданий холодному пресуванню, спіканню та гарячій екструзії для виготовлення стрижнів зі сплавів. Виготовлені зразки продемонстрували границю міцності на розтяг порівняну з величиною для литих сплавів Ti-6Al-4V, а границя міцності на розрив, границя текучості та відносне видовження до руйнування досягали приблизно 1272 МПа, 1200 МПа та 10 % відповідно [92].

Узагальнюючи наявні літературні дані слід відмітити наступне:

1. На сьогодні найбільшим поширеним сплавом, що використовується у виробництві медичних пристроїв залишається титановий сплав Ti6Al4V , який має біосумісність з живими організмами та має показники міцності та корозійної стійкості придатні для його використання як різноманітних імплантів та медичних інструментів. Проте з часом поверхня виготовлених з нього титанових імплантів поступово забруднюється та має низьку зносостійкість, а її біосумісність поступово знижується [88]. Саме тому останнім часом активізувалися дослідження, спрямовані на вивченні морфології та стану поверхні виготовлених з медичного титану деталей, а також особливо на методи її удосконалення [93-95].

2. Карбід титану TiC є ідеальною армуючою добавкою матеріалів з титановою матрицею через його високу хімічну стабільність, високі міцність та твердість. Більше того, TiC формує міцні міжфазні зв'язки з титановою матрицею, сприяючи утворенню стійкого композиту на її основі. Все це робить карбід титану TiC придатним для поліпшення функціональних властивостей титанових сплавів, що використовуються в медицині [96,97].

3. Карбіди та нітриди перехідних металів ZrC , TiN , VN та TiCN також належать до класу тугоплавких металевих сполук. Їхні високі температури плавлення, надвисока твердість, корозійна стійкість у поєднанні з хорошою теплопровідністю та біосумісністю роблять їх перспективними матеріалами для нанесення захисних покриттів на біомедичні сплави [98-103].

4. Удосконалення інструментів медичної техніки та імплантів може йти в напрямку створення нових матеріалів на основі багатокомпонентних карбідів або карбонітридних сполук, використання яких націлене на покращення функціональних та експлуатаційних властивостей інструментарію. Зважаючи на сказане вище, логічно припустити, що саме TiC має бути основою для створення нових багатокомпонентних карбідів, призначених для їх використання в якості зміцнюючої добавки до титанового сплаву, а композиції сполук ZrC , TiN , VN та TiCN можуть також бути основою для нанесення з них мультикомпонентних біомедичних покриттів на вироби зі сплавів медичного титану.

Таким чином, робота зі створення нових керамічних матеріалів, призначених для нанесення з них на поверхню деталей медичного призначення зносостійких захисних покриттів або для їх використання в якості зміцнюючої добавки до медичного титанового сплаву Ti6Al4V , актуальна і відповідає сучасним вимогам.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДОЛОГІЯ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ ПРОВЕДЕННЯ ДОСЛІДЖЕНЬ З СИНТЕЗУ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ КАРБІДІВ ТА НІТРИДІВ

2.1. Механохімічний синтез та реакційне спікання як ефективні методи одержання сучасних матеріалів

Механохімічний синтез (МХС), а також НРНТ (high pressure-high temperature) спікання або реакційне гаряче спікання (РГС) запланованої шихти на сьогодні є найбільш поширеними в порошковій металургії методами синтезу, націленими на створення нових матеріалів. Але ці методи суттєво відрізняються як за механізмами протікання твердофазних реакцій, так і за формою отриманого продукту синтезу, а саме, **нанокристалічний порошок при МХС синтезі або компактний матеріал при РГС або НРНТ спіканні.**

В основі обох зазначених методів лежить створення умов для забезпечення успішного протікання твердофазної взаємодії компонентів шихти. Так, одним з параметрів збільшення реакційної здатності при проходженні синтезу є температура, підвищення якої веде до збільшення дифузійної рухливості атомів фаз. Саме такий процес домінує при реакційному гарячому спіканні (РГС, НРНТ) шихти. Водночас процеси, що протікають при механохімічному синтезі (МХС) відбуваються при кімнатних температурах, за яких перерозподіл атомів компонентів за механізмом нормальної дифузії відсутній. Тобто, при механохімічному синтезі процеси ініціюються не термічним збудженням, а механічною дією устаткування реактору (планетарного кульового млина) на дослідну речовину, та належать до нерівноважних фазових перетворень. Оскільки будь-яка механічна дія викликає інтенсивну холодну пластичну деформацію речовини з виникненням в ній додаткових точкових або лінійних дефектів, то за рахунок процесу деформаційно-індукованого масопереносу при кімнатних температурах створюються умови для транспорту атомів на відстані, набагато більші за міжатомні, що і сприяє протіканню твердофазної взаємодії.

Тобто, при характерних для МХС низьких температурах інтенсивна деформаційна дія на речовину супроводжується передачею їй великої кількості енергії, в результаті чого формуються особливі локально неоднорідні стани, які зумовлені насиченням речовини дефектами та високими напруженнями на малих субмікро- та наномасштабних елементах структури. Створення в речовині сукупності зазначених локальних напружених станів викликає протікання двох процесів, а саме, бездифузійного колективного зсуву атомів і процесу аномальної низькотемпературної дифузії невідповідного переміщення атомів на відстані, значно більші за міжатомні. Оскільки механічна обробка речовини в планетарному кульовому млині під час МХС має суто імпульсний характер, то описані вище механічні процеси та породжувані ними хімічні процеси

відбуваються не протягом всього часу перебування речовини в апараті розмелювання, а лише в момент удару і в період релаксації поля напружень, яке в залежності від умов синтезу відбувається по різних каналах, а на стадії подрібнення вихідної шихти забезпечує максимально можливу реакційну поверхню речовини при мінімальних затратах прикладеної енергії.

Екстремальним способом реалізації методу реакційного гарячого пресування (РГП метод) є синтез компактного матеріалу в умовах високих тисків та температур (НРНТ метод) (конкретні дані щодо баротермічних режимів проведення обох цих синтезів наведені нижче). Слід зазначити, що процесом, що домінує при забезпеченні реакційної здатності вихідних реагентів НРНТ синтезу як і при РГП синтезі є дифузійна рухливості атомів компонентів шихти, збільшення якої забезпечують високі температури синтезу та висока щільність контактів взаємодіючих фаз-компонентів задіяних сумішей. Окрім різних баротермічних режимів синтезу РГП та НРНТ методи суттєво відрізняються тривалістю їх проведення, а саме, якщо РГП синтез триває до 5 годин, то НРНТ синтез здійснюється протягом 45 секунд.

Таким чином, зважаючи на викладене вище, при плануванні довготривалого (зазвичай більше 10 годин обробки в планетарному млині) МХС синтезу нанокристалічних порошків нових сполук нам представляється доцільним попередньо проводити контрольний експеримент з короткотривалим (на протязі 45 с) НРНТ спіканням певної суміші фаз в умовах високих тисків та температур, що слугуватиме своєрідним маркером контролю можливості проходження твердофазної взаємодії між даними фазовими складовими в умовах механохімічного синтезу. Тобто, проведений в екстремальних НРНТ умовах експеримент давав би інформацію по принциповій можливості проходження твердофазних реакцій між відібраними фазами, а значить, визначив би доцільність планування довготривалого експерименту з МХ обробки шихти, націленого на досягнення аналогічних результатів. Саме на основі такого підходу було вироблено стратегію проведення експериментів та намічено перспективні об'єкти для подальшої експериментальної роботи з синтезу та всебічного дослідження нових багатокомпонентних карбідів, які мають покращити функціональні характеристики матеріалів медичної техніки.

2.2. Експериментальні методи дослідження

2.2.1. Методи синтезу

Вихідні матеріали. В якості вихідних компонентів, запланованих для дослідження сумішей, слугували: дисперсні порошки (розмір зерен до 50 мкм) карбіду титану (TiC, чистоти 99,9 мас.%), карбіду цирконію (ZrC, 99,8 %), нітриду ванадію (VN, 99,9 %), нітриду титану (TiN, 99,9 %), лабораторного титану (Ti, 98,5 %), промислового титану (марки ПТ-4, 98,0 %), графіту

(99,999%), а також вуглецеві нанотрубки (ВНТ, розмір зерен 10-20 нм, чистота 95 %).

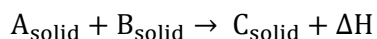
Механохімічний синтез (МХС). Механохімічну обробку шихти в режимі механічного сплавлення проводили в планетарному кульовому млині ВМ6 pro (POWTEQ, Китай) (позначено як млин РМ) або у високоенергетичному планетарному кульовому млині (Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Україна) (млин НЕРМ). Підготовлену для обробки суміш порошків поміщали у реакційну камеру планетарного млина (в стакан, заповнений певною кількістю кульок) та для запобігання перегріву піддавали циклічній обробці (МХ обробка з наступним охолодженням). Задіяні режими проведення механохімічної обробки наведені в Таблиці 2.1. Слід також зазначити, що реакційна камера високоенергетичного планетарного млина НЕРМ оснащена трьома стаканами. Це давало можливість одночасно обробляти три різні за складом суміші та порівнювати отримані при цьому результати, що дуже важливо для визначення особливостей перебігу процесів МХ синтезу при використанні в якості вуглецевої складової шихти графіту або ВНТ.

Таблиця 2.1. Режими механохімічної обробки в планетарному кульовому млині

Режими	Млин РМ	Млин НЕРМ
Матеріал стаканів та кульок	ZrO ₂	Сталь
Кількість кульок, їх діаметр	16, Ø 10 нм	20, Ø 10 нм
Масове співвідношення між кульками та порошком	10:1	20:1
Швидкість обертання стаканів	600 rpm	1400 rpm
Циклічний режим: обробка/охолодження	8/2 хв	20/10 хв

Через кожну годину механохімічної обробки суміші в планетарному млині відбиралися тестові проби для подальшого рентгенівського дослідження.

Реакційне гаряче пресування (РГП метод). Реакційне гаряче пресування (РГП) — це передовий метод, що об'єднує хімічний синтез та ущільнення керамічних матеріалів в єдиний процес. На відміну від конвенційного гарячого пресування, яке використовує попередньо синтезовані порошки, РГП починається з суміші вихідних реагентів. Ключовою перевагою при цьому є можливість виробництва щільної кераміки за нижчих температур і за короткий час. Це досягається завдяки високій реакційній здатності нанорозмірних частинок, що утворюються in-situ, та чистим міжфазним границям. Такий підхід сприяє формуванню однорідної дрібнозернистої мікроструктури, що забезпечує покращені механічні властивості, зокрема високу твердість і міцність синтезованого композиту.



Де A_{solid} ; B_{solid} – вихідні тверді прекурсори, C_{solid} – цільовий твердий керамічний матеріал або композит, ΔH – тепло, що виділяється (якщо реакція екзотермічна).

Де A_{solid} ; B_{solid} – вихідні тверді прекурсори, C_{solid} – цільовий твердий керамічний матеріал або композит, ΔH – тепло, що виділяється (якщо реакція екзотермічна).

Задіяні в роботі режими РГП спікання наведені в Таблиці 2.2.

НРПТ спікання (high pressure-high temperature метод). Суміші, які пройшли попередню механохімічну обробку, компактували у сталних прес-формах та піддавали спіканню в умовах високих тисків та температур в апараті високого тиску тороїдного типу (Інститут надтвердих матеріалів ім. В. Бакуля, Україна), оснащеному ковадлом WC-Co (DURIT Hartmetall GMBH, Німеччина). Спікання здійснювали в графітових нагрівниках з ізотермічною витримкою за заданої температури упродовж 45 сек. Задіяні режими НРПТ спікання наведені в Таблиці 2.2.

Таблиця 2.2. Режими спікання механохімічно обробленої суміші

Режими	РГП метод	НРПТ метод
Матеріал нагрівника	Графіт	Графіт
Прикладений тиск	27 МПа	7,7 ГПа
Температура спікання	1100-2200 °C	2150 °C
Час витримки при спіканні	1 сек-10 хв	45 сек

2.2.2. Фізичні методи дослідження

Рентгенівське дослідження (XRD). Фазові перетворення, які під час МХ обробки зазнають компоненти шихти, досліджували методом рентгенівської дифракції на тестових зразках, відібраних через кожну повну годину розмелювання вихідної суміші у планетарному млині. Рентгенівські дані отримували на автоматизованих дифрактометрах ДРОН-3М, ДРОН-4 (завод Буревестник, СССР) або на дифрактометрі Shimadzu XRD-6000 (фірма Шімадзу, Японія) (CuK_α випромінювання) в дискретному режимі за наступних параметрів сканування: діапазон зйомки $2\theta = (20-100)^\circ$, крок сканування $0,04-0,05^\circ$ та час експозиції в кожній точці 3-5с. Для аналізу та інтерпретації отриманих дифрактограм використовували оригінальний програмний пакет, що містить повний комплекс стандартних процедур Рітвельда, включаючи: первинну обробку отриманих даних; проведення якісного та кількісного фазового аналізу з уточненням за методом найменших квадратів параметрів ґраток ідентифікованих фазових складових; тестування запропонованих структурних моделей та уточнення параметрів їх кристалічної структури (включаючи координати атомів, ступінь заповнення атомних позиції, температурні поправки, тощо); визначення параметрів реальної структури фаз (мікродеформації кристалічної ґратки, розмір кристалітів). Докладно використані методики рентгенівського дослідження подано на сайті x-ray.knu.ua

Електронна мікроскопія. Мікроструктуру продуктів механохімічного синтезу та виготовлених компактів досліджували на скануючому 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. Визначення елементного складу фазових складових зразків проводили на основі даних енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії (EDS) з використанням аналізатора Ultim Max 100 (Oxford Instruments plc, Велика Британія), яким укомплектований (SEM).

Раманівська спектроскопія. Ці дослідження було виконано за допомогою системи LabRam HR800 з лазером 514,7 нм. Спектри комбінаційного розсіювання були записані в діапазоні від 50 до 1700 cm^{-1} зі спектральною роздільною здатністю близько 2 cm^{-1} . Для дослідження однорідності зразків спектри були отримані щонайменше з трьох різних точок.

2.2.3. Дослідження механічних властивостей

Мікротвердість зразків за Віккерсом визначали за допомогою цифрового мікротвердомера LHV5-1000Z (Chongqing Leeb Instrument Co Ltd, Китай) зі стандартним алмазним пірамідальним індентором. Кожен зразок вдавлювали 50 разів під навантаженням 0,3 кг протягом 10 секунд. Після розвантаження вимірювали діагональ отриманого вдавлення та розраховували твердість за допомогою програмного забезпечення, що постачається з приладом. Значення твердості за Віккерсом (HV) розраховували як

$$HV = \frac{1,854P}{d^2}$$

де P – прикладене навантаження в кілограм-силах, d – середня довжина діагоналей відбитка в мікрометрах.

2.2.4. Теоретичні розрахунки та моделювання

Розрахунки електронної густини Параметри електронної структури такі як густина електронних станів DOS (density of state), значення енергії на рівні Фермі (E_F), величина повного заряду електронів та деякі інші характеристики розраховували за комплексами програм MStudio MindLab 7.0 та MStudio MindLab 8.0 методом лінеаризованих мафін-тін орбіталей у наближенні плоских хвиль (LMTO PLW). Розрахунки параметрів електронної структури сполук базувалися на отриманих експериментально даних про кристалічну структуру механохімічно оброблених нітридів та карбідів сумішей TiC-VN, TiN-VN, TiC-ZrC.

2.3. Методологія проведення досліджень синтезу нових полікарбідів

Беручи до уваги мету даної роботи, націлену на створення нових полікарбідів, а також зважаючи на особливості умов та режимів відібраних для цих методів синтезу, а саме, методу механохімічного синтезу (МХС) та методів НРНТ (high pressure-high temperature) або РГС (реакційне гаряче) спікання, дослідження синтезу нових багатокомпонентних карбідів та нітридів виконувалися у наступній послідовності:

1. На основі аналізу наявних літературних даних, наукового доробку авторів та за результатами проведення контрольних експериментів з НРНТ спікання певних сумішей визначити перелік схильних до реакційної взаємодії композицій карбідів-нітридів, перспективних для здійснення експериментів з МХ-синтезу;
2. Комплексне рентгенівське дослідження покроково відібраних тестових зразків МХ-оброблених сумішей відібраних композицій;
3. Дослідження фінальних порошкових продуктів МХ-синтезу методами XRD, SEM, EDS, рамановської спектроскопії;
4. НРНТ спікання в умовах баротермічного навантаження (7,7ГПа, 2150⁰С) та реакційне гаряче пресування (27МПа, 1100-2200⁰С) фінальних продуктів МХ синтезу;
5. Вивчення властивостей синтезованих компактів сукупністю методів фізико-хімічного дослідження (XRD, SEM, EDS, Raman) та їх атестація з використанням найбільш придатних для цього методик;
6. Вивчення впливу реакційної взаємодії між компонентами шихти на процеси формування продуктів МХС та фазового складу отриманих компактів на їх основі;
7. Теоретичні розрахунки протікання реакційної взаємодії дифузійних потоків (метод молекулярної динаміки) та електронної структури синтезованих вперше сполук (*ab initio* методи).

РОЗДІЛ 3

3. МЕХАНОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ СУМІШЕЙ КАРБІДІВ ТА НІТРИДІВ ТА ЇХ НРНТ СПІКАННЯ

Розробниками інструментальної PcBN кераміки на базі кубічного нітриду бору cBN було показано, що певні функціональні властивості (в тому числі міцність та корозійна стійкість) створюваного ріжучого інструменту суттєво покращуються, якщо замість традиційного матеріалу системи cBN-TiC-Al або системи cBN-TiN-Al із однофазною зв'язкою на основі карбіду TiC або нітриду TiN застосувати двофазну зв'язку. Так, чудові механічні властивості виявилися у двох типів кераміки PcBN (60 об. % нітриду cBN) зі зв'язками, що містять добре відомі фази TiC та TiN у поєднанні з нітридом VN [105,106]. При цьому було показано, що властивості цих матеріалів певною мірою покращуються завдяки наявності твердих розчинів, що утворюються у зв'язках TiC-VN та TiN-VN під час процесу НРНТ спікання при 7,7 ГПа та 1900-2350 °С. Більш конкретно, за певних режимів НРНТ спікання у композиті cBN-TiC-VN-Al існують взаємні тверді розчини $(\text{Ti,V})(\text{C,N})$ та $(\text{V,Ti})(\text{N,C})$ [107], а у композиті cBN-TiN-VN-Al існують взаємні тверді розчини $(\text{Ti,V})\text{N}$ та $(\text{V,Ti})\text{N}$ (60:17, 5:17, 5:5) [108].

Враховуючи, що твердофазна взаємодія зазначених карбідів та нітридів в умовах короткого НРНТ спікання веде до утворення взаємних твердих розчинів, можна очікувати утворення твердих розчинів/твердого розчину також і при твердофазній взаємодії цих сполук в умовах тривалого механохімічного (МХ) синтезу. Зважаючи на це, а також беручи до уваги біосумісність сполук TiC , VN , TiN , ZrC (див. Розділ 1) для подальшого дослідження було відібрано суміші наступних композицій: TiC-VN , TiC-ZrC та TiN-VN .

3.1. Дослідження продуктів механохімічного синтезу сумішей TiC-VN та НРНТ спечених з них компактів

3.1.1. Механохімічний синтез сумішей TiC-VN в планетарному кульовому млині НЕРМ. Методами рентгенівської дифракції досліджено три суміші TiC з VN (з молярним відношенням компонентів шихти як 2:1, 1:1 та 1:2), піддані механохімічній обробці у високоенергетичному планетарному млині. Слід зазначити, що на рисунках суміші марковані відповідно до їх складу як 2TiC-1VN для 2:1, 1TiC-1VN для 1:1 та 1TiC-2VN для 1:2.

Дифрактограми, отримані від вихідних та механохімічно оброблених у високоенергетичному планетарному млині протягом певного часу сумішей TiC-VN , наведені на Рис. 3.1. За даними якісного та кількісного аналізу за фазовим складом усі відібрані тестові зразки містять вихідні сполуки, молярне співвідношення між якими тою чи іншою мірою відповідає складу вихідної шихти (тобто, оброблені суміші містять карбід титану TiC та нітрид ванадію VN). Однак увагу на себе звертає поступове уширення дифракційних відбиттів, особливо для нітриду ванадію (Рис. 3.1).

Проведені за методом найменших квадратів розрахунки показують, що параметри ґраток карбіду TiC та нітриду VN із часом механохімічної обробки суттєво варіюються, причому характер цієї зміни не залежить від вмісту в суміші конкретної фази (Рис.3.1).

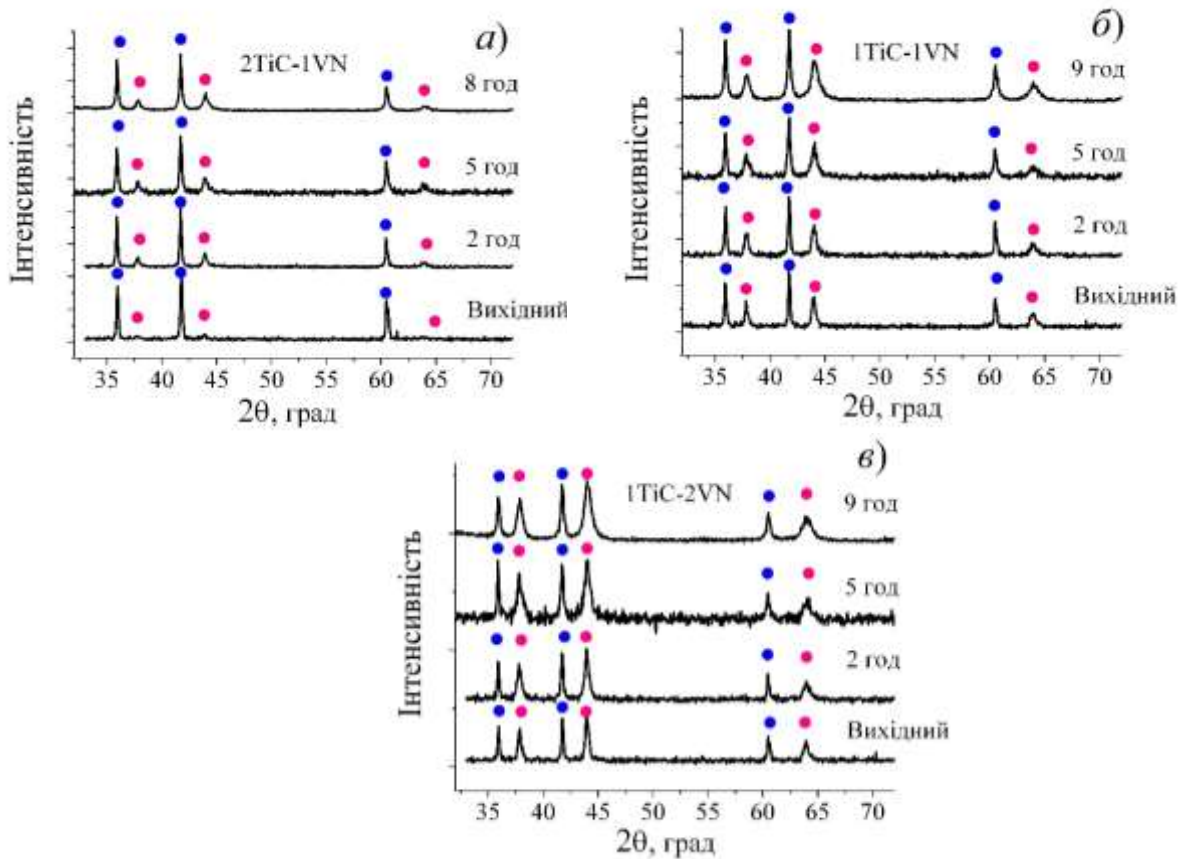


Рис. 3.1. Дифрактограми вихідних та МХ оброблених сумішей TiC-VN складу (мол. %): 2:1 (а), 1:1 (б) та 1:2 (в)

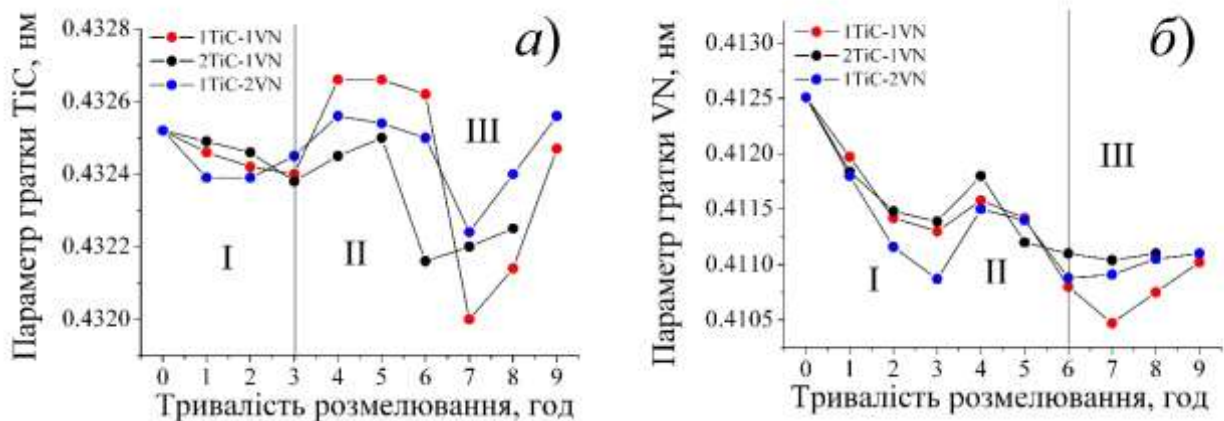


Рис. 3.2. Залежності параметрів ґраток карбіду TiC (а) та нітриду VN (б) від тривалості механохімічної обробки сумішей TiC-VN в планетарному млині

Для наочного співставлення характеру зміни параметрів ґраток карбіду TiC та нітриду VN під час МХ обробки було введено відносну величину їх спотворень ε , яку розраховували за формулою: $\varepsilon (\%) = 100 \cdot (a_t - a_0) / a_0$, де a_t – значення параметрів ґратки при певному t часі МХ обробки, а a_0 ці значення у вихідній суміші, а саме $a_0 = 0,43252$ для TiC та $a_0 = 0,41251$ для VN.

Отримані при цьому для еквімолярній суміші 1TiC-1VN величини наведені на Рис. 3.3, з якого добре видно, що спотворення кристалічної ґратки у нітриді VN значно більші, ніж у карбіді TiC. Слід зазначити, що аналогічний характер змін притаманний величинам спотворень кристалічних ґраток карбіду TiC та нітриду VN, які існують в сумішах двох інших складів.

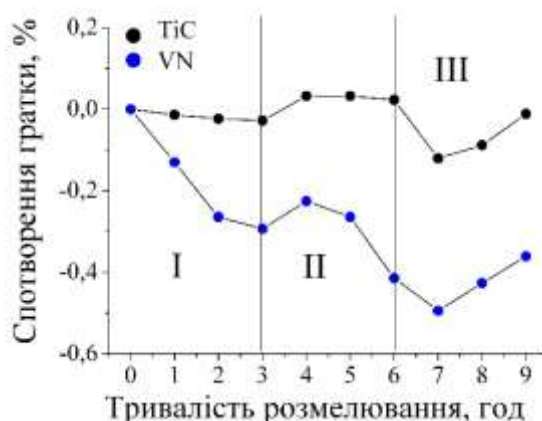


Рис. 3.3. Залежності спотворень параметрів кристалічних ґраток карбіду TiC та нітриду VN при МХ обробці еквімолярної суміші TiC-VN як 1:1

Зважаючи на Рис. 3.2 та 3.3, для кожної з трьох досліджених сумішей TiC-VN умовно можна розрізнити три окремі області МХ обробки (позначені як I, II та III), в межах яких характер зміни параметрів ґраток є дещо індивідуальним.

З метою з'ясування причин наявної зміни значень та характеру спотворення ґраток ε (Рис. 3.3) були проведені структурні розрахунки для кожної з фаз (карбіду TiC та нітриду VN), які існують в тестових пробах, механохімічно обробленої протягом певного часу шихти.

Природно, що спочатку було проведено уточнення кристалічних структур фаз TiC та VN, які існують у вихідній шихті та в МХ оброблених сумішах, в рамках моделі структури типу NaCl. В результаті проведених розрахунків було показано, що лише кристалічні структури вихідних порошків TiC та VN, як і належить, відносяться до цього типу.

Рис. 3.4 ілюструє розміщення атомів титану/ванадію та вуглецю/азоту в кубічних структурах вихідних TiC та VN типу NaCl, а також октаедричне оточення атомів металів (поліедри TiC_6 , VN_6) та атомів неметалів (поліедри CTi_6 , NV_6).

Якщо, як показано вище, кристалічна структура вихідних сполук (карбіду TiC та нітриду VN) відноситься до структурного типу NaCl, то для поліпшення збігу між експериментальними та розрахованими значеннями інтенсивностей

відбиттів отриманих дифрактограм тестових зразків (тобто, для зменшення величини фактору розбіжності R_B) для опису кристалічних структур MX оброблених фаз TiC та VN було запропоновано та протестовано декілька варіантів пробних моделей. Найбільш придатні з цих моделей, які подано в Таблиці 7, свідчать, що в процесі MX обробки кристалічні структури нітриду VN та карбіду TiC зазнають певні перетворення.

Таблиця 3.1. Моделі кристалічних структур карбіду TiC та нітриду VN, при розрахунку в рамках яких фактор розбіжності R_B не перевищує 0,015.

Фаза	Вихідні порошки	Механохімічно оброблені суміші	
		Області I та II	Область III
TiC	Fm3m $a_c = a^1)$ 4Ti в 4a 0 0 0 4C в 4b $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	R3m $a_R = \frac{1}{2} \sqrt{2} a^1)$, $c_R = \sqrt{3} a^1)$ q ₁ Ti(1) в 3a 0 0 0 q ₂ Ti(2) в 3a 0 0 $\approx 0,360$ 3C в 3a 0 0 $\frac{1}{2}$	R3m $a_R = \frac{1}{2} \sqrt{2} a^1)$, $c_R = \sqrt{3} a^1)$ q ₁ Ti(1)/V в 3a 0 0 0 q ₂ Ti(2) в 3a 0 0 $\approx 0,360$ 3C в 3a 0 0 $\frac{1}{2}$
VN	Fm3m $a_c = a^1)$ 4V в 4a 0 0 0 4N в 4b $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	Fm3m $a_c = a^1)$ q ₁ V(1) в 4a 0 0 0 q ₂ V(2) в 8c $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ 4N в 4b $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$	Fm3m $a_c = a^1)$ q ₁ V(1)/Ti в 4a 0 0 0 q ₂ V(2) в 24e $\frac{1}{4} 0 0$ 4N в 4b $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$

1) Величини параметрів ґраток в кубічному аспекті.

Отримані результати із проведеного моделювання (Таблиця 3.1) свідчать, що кристалічна структура нітриду VN в процесі MX обробки зазнає певних змін. Конкретніше, деякі атоми ванадію залишають свою основну металічну підґратку, в якій після цього розміщуються залишкові атоми V(1) та наявні вакансії Vac V(1) (позиція 4a). Одна частина атомів, які зрушилися з місця з позиції 4a, розміщується в тетраедричних порах ґратки нітриду VN (атом V(2) в позиції 8c), а друга частина цих атомів залишає нітрид VN з формуванням в зоні реакції окремих кластерів ванадію. Рис. 3.5б ілюструє трансформацію кристалічної структури нітриду VN при MX обробці, з огляду на який, основні атоми ванадію в нітриді VN оточені 6 атомами азоту на відстані $\approx 0,206$ нм (октаедр 1), а відстань можливого перескоку атома ванадію в тетраедричну пору (тетраедр 3) складає $\approx 0,180$ нм (стрілка на Рис. 3.5а).

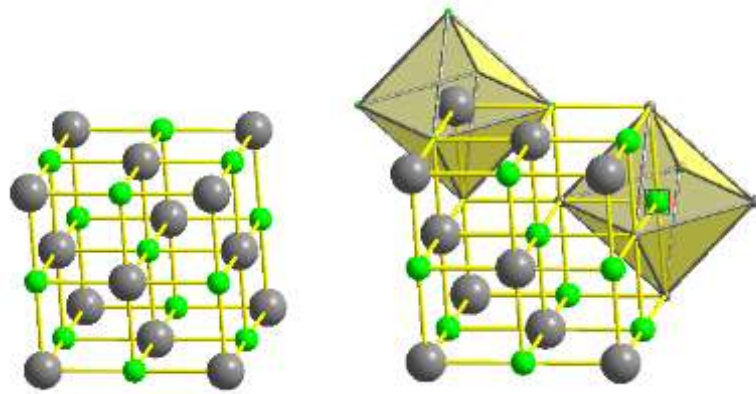


Рис. 3.4. Розміщення атомів металу (титану або ванадію, великі сірі кружки) та атомів неметалу (вуглецю або азоту, малі зелені кружки) в структурах карбіду TiC та VN, які існують у вихідних сумішах. Координаційні поліедри атомів металу та неметалу. Поліедри: VN₆ або TiC₆

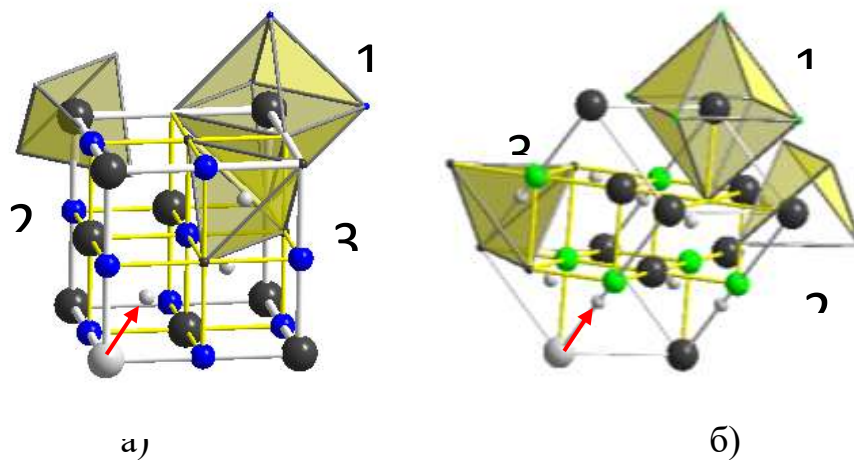


Рисунок 3.5. Розміщення атомів ванадію (великі чорні кружки), атомів азоту (малі сині кружки) та атомів металу, занурених в тетраедричні пори кубічної структур нітриду VN, підданого MX обробці (а). Розміщення атомів титану (великі чорні кружки), атомів вуглецю (малі зелені кружки) та атомів металу, занурених в тетраедричні пори ромбоедричної структур карбіду TiC, підданого MX обробці (б). Поліедри: 1-V(1)N₆ або 1-Ti(1)C₆, 2-Me(1)Me(2)₄, 3-Me(2)Me(1)₄

Аналогічні перескоки, які викликані MX обробкою, притаманні також атомам титану в карбіді TiC (Рис. 3.5б). Проте на відміну від кубічної структури VN найкращий результат отримано для моделі ромбоедричної структури (розгляд структури TiC вздовж її тілесної діагоналі, Таблиця 3.1), в якій тетраедрична пора (тетраедр 3-Ti(2)Ti(1)₄) стає деформованою, а відстані перескоків атомів титану варіюються від $\approx 0,18$ нм (три позиції) до $\approx 0,24$ нм (одна позиція). Вочевидь спостережувана різниця в можливих позиціях для розміщення зміщених в результаті MX обробки атомів ванадію (правильний тетраедр 3-V(2)V(1)₄) та титану (фактично трикутник 3-Ti(2)Ti(1)₃) впливає з особливостей направленості атомних зв'язків у ванадії та у титані.

Перш за все в результаті розрахунків, проведених в рамках запропонованих моделей (Таблиця 3.1), було показано, що в структурах, підданих МХ обробці фаз TiC та VN, атоми вуглецю або атоми азоту повністю заповнюють притаманну їм позицію. Проте позиції, які займають атоми ванадію або титану, в тому чи іншому ступені вакантні, оскільки розраховані значення величин їх заповнення атомами металів стають меншими за одиницю, тобто, $q_1 < 1$ та $q_2 < 1$. При цьому, долю вакансій в основній металічній підгратці (аналог позиції 4а у вихідній структурі типу NaCl) показує величина $(1 - q_1)$, а величина q_2 показує долю атомів металу, занурених в тетраедричні пори структур TiC та VN (тобто в їх міжвузля).

Використовуючи представлені в Таблиці 3.1 моделі кристалічних структур, для кожного карбіду TiC та нітриду VN, які існують в механохімічно оброблених сумішах 1TiC-1VN, 2TiC-1VN та 1TiC-2VN, було розраховано значення коефіцієнтів q_1 та q_2 , а отримані при цьому дані було використано для визначення долі заповнення атомами металу тетраедричних пор структур цих фаз, а також долі вакансій в основній металічній підгратці. Зазначені величини (ступінь заповнення атомами металу тетраедричних пор та процентний вміст вакансій в металічній підгратці) наведені на Рис. 3.6 та Рис. 3.7 у вигляді відповідних графіків їх залежностей від часу розмелювання сумішей в планетарному млині (до уваги прийняті лише фази TiC та VN з їх вмістом в вихідних сумішах 67 або 50 мол. %).

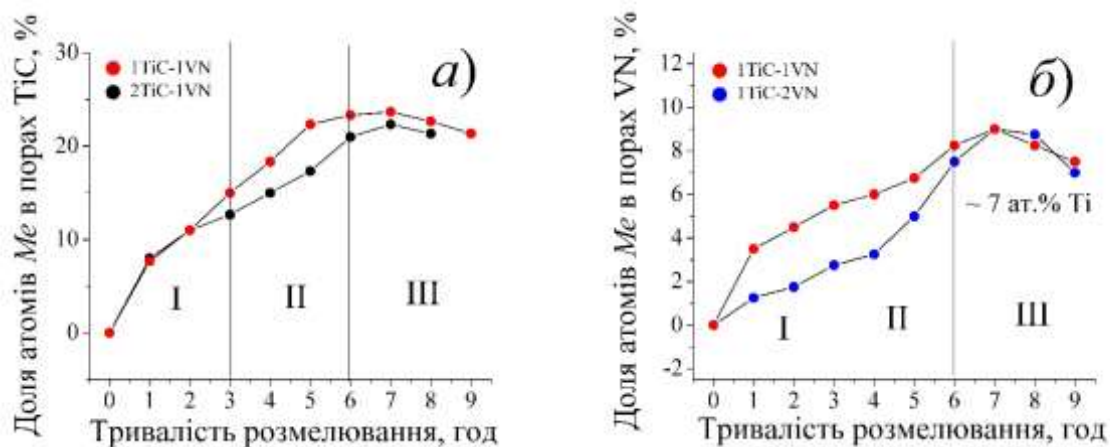


Рис. 3.6. Залежності долі атомів металу (титану або ванадію), занурених в тетраедричні пори кристалічних структур карбіду TiC (а) та нітриду VN (б), від тривалості механохімічної обробки сумішей TiC-VN в планетарному млині

За результатами уточнення кристалічних структур, проведеному в рамках запропонованих моделей (Таблиця 3.1), було визначено склад карбіду TiC та нітриду VN, які існують в механохімічно оброблених сумішах TiC-VN. Отримані при цьому дані подані на Рис. 3.8 у вигляді залежності в них металічних

компонент. При цьому також розглянуто лише фази TiC та VN з їх вмістом у вихідних сумішах 67 або 50 мол. %.

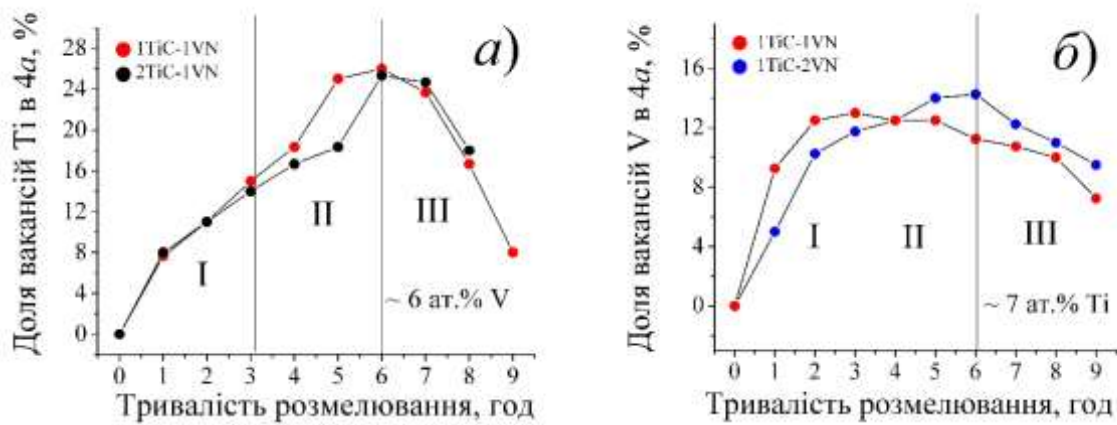


Рис. 3.7. Залежності долі вакансій в металічній підґратці структур карбіду TiC (а) та нітриду VN(б) від тривалості механохімічної обробки сумішей TiC-VN в планетарному млині

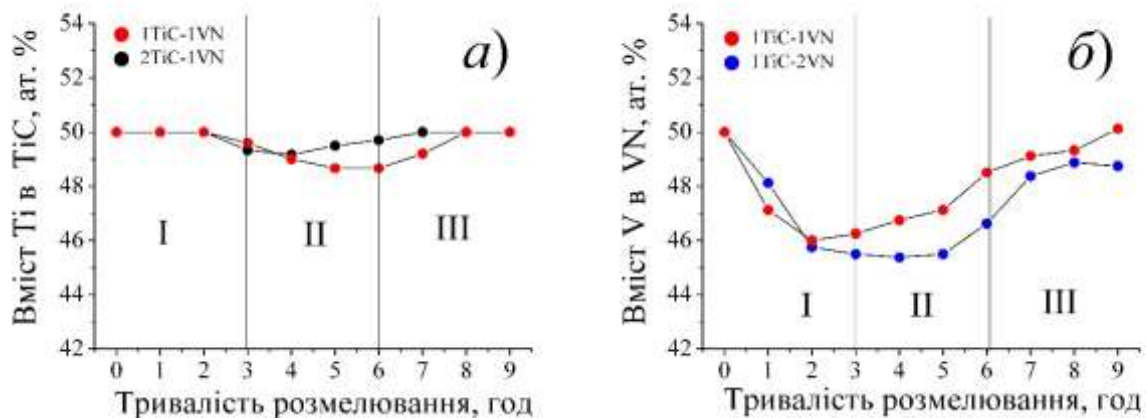


Рис. 3.8. Залежності вмісту титану в структурі карбіду TiC (а) та вмісту ванадію в структурі нітриду VN(б) від тривалості механохімічної обробки сумішей TiC-VN в планетарному млині

Розрахунки параметрів реальної структури карбіду TiC та нітриду VN (розмірів блоків когерентного розсіювання та мікродеформації кристалічної ґратки) виконані методом апроксимації. В якості еталону при розрахунках було використано порошки вихідних речовин – карбіду TiC та нітриду VN. Перш за все проведені розрахунки показують, що вже на початковій стадії розмолу (область I) TiC та VN диспергуються до ~ 30 нм і такий розмір кристалітів зберігається аж до кінця процесу.

Результат розрахунку мікродеформацій кристалічних ґраток карбіду TiC та нітриду VN, які існують в МХ обробленій еквімолярної суміші TiC-VN, подано на Рис. 3.9 у вигляді залежностей цих величин від часу розмелювання. Для порівняння на цих же графіках наведені залежності величин спотворень кристалічних ґраток a_t , але які розраховували за дещо іншою формулою: $\varepsilon (\%) = 100 \cdot (a_0 - a_t) / a_0$, де a_t – значення параметрів ґратки при певному t часі МХ обробки, а a_0 ці значення у вихідній суміші.

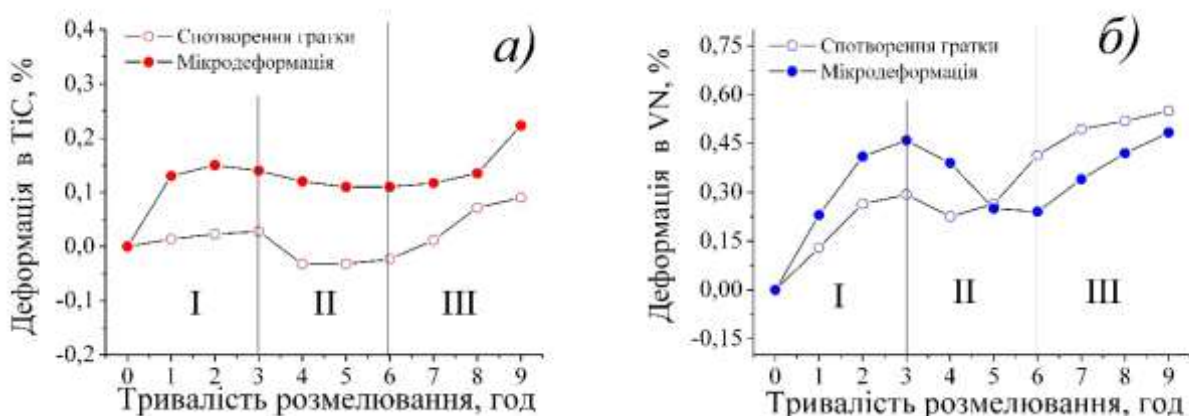


Рис. 3.9. Залежність спотворень ε та мікродеформації $\Delta d/d$ кристалічної ґратки TiC (а) та VN (б) фаз від часу МХ обробки суміші TiC-VN в планетарному млині

Слід відзначити, що незважаючи на метод визначення деформації кристалічної ґратки: або за уширенням дифракційних відбиттів (мікродеформація), або за співставленням параметрів ґраток МХ оброблених фаз із вихідними сполуками (спотворення), хід зазначених кривих із часом тривалості розмелювання співпадає (Рис. 3.9). З рисунка добре видно, що, по-перше, нітрид ванадію VN значно більше схильний до деформації, ніж карбід титану, а, по-друге, деформація суттєво збільшується в областях I та II, в яких відбувається накопичення атомів металу в міжвузлях (I) та починається заповнення накопичених вакансій з утворенням взаємних твердих розчинів.

3.1.2. Характер структурних перетворень при МХ синтезі суміші TiC-VN. Отримані в результаті докладних рентгеноструктурних розрахунків дані дають змогу проаналізувати кінетику взаємодії карбіду TiC з нітридом VN, яка відбувається на певних етапах механохімічного синтезу різних за складом сумішей системи TiC-VN. В результаті показано наступне:

1. Початок механохімічної обробки (**область I**) характеризується переміщенням частини атомів титану або ванадію в тетраедричні пори їх ґраток (Рис. 3.5, 3.6), залишаючи їх металеві підґратки вакантними (Рис. 3.7). В нітриді VN процес переміщення атомів в міжвузля супроводжується також і тим, що частина з цих атомів залишає структуру з формуванням в зоні реакції окремих кластерів ванадію. Це впливає з того, що вміст ванадію в кристалічній ґратці суттєво зменшується (Рис. 3.8б). Формування кластерів титану на цьому етапі не відбувається, так як згідно проведених структурних розрахунків доля атомів

титану в міжвузлях карбіду TiC строго відповідає долі вакансій, що утворилися (склад карбіду титану TiC суто стехіометричний, Рис. 3.8а), в той час як в нітриді VN доля вакансій суттєво більша за долю атомів ванадію в міжвузлях. На першому етапі також відбувається поступове збільшення мікрдеформації кристалічної ґратки, яке корелює із збільшенням її спотворень (Рис. 3.9).

2. Домінуючими на другому етапі МХ обробки (**область II**) також є описані вище процеси переміщення атомів металів в міжвузля та накопичення структурних вакансій, проте інтенсивність цих процесів дещо змінюється (Рис. 3.6, 3.7). Карбід TiC вже втрачає частину атомів титану з формуванням в реакційній зоні млина окремих кластерів (його склад зміщується в бік меншого вмісту титану, Рис. 3.8а). Щодо VN , то процес формування кластерів досягає такого ступеню, що сліди ванадію навіть були зафіксовані рентгенографічно. Втрата частини атомів металу (титану або ванадію) впливає на ступінь деформації кристалічних ґраток. Як у TiC , так і у VN деформація ґратки дещо зменшується (Рис. 3.9).

3. На третьому етапі МХ синтезу (**область III**) процес переміщення атомів титану або ванадію в міжвузля своїх ґраток, досягнувши свого насичення, практично припиняється (Рис. 3.6), а доля структурних вакансій в TiC та VN стрімко зменшується (Рис. 3.7) за рахунок їх заповнення наявними в зоні реакції млина атомами ванадію або титану, відповідно. В результаті цього деформація кристалічних ґраток починає збільшуватися (Рис. 3.9). Склад як карбіду TiC , так і нітриду VN прямує до стехіометричного (Рис. 3.8). Тобто, на третьому етапі починає відбуватися утворення взаємних твердих розчинів. Згідно рентгеноструктурних розрахунків усереднені склади граничних твердих розчинів при даному процесі МХ синтезу складають: 47 ат. % Ti , 6 ат. % V та 47 ат. % C для $(Ti,V)C$; 41 ат. % V , 7 ат. % Ti та 52 ат. % N для $(V,Ti)N$.

Описані вище процеси утворення-заповнення структурних вакансій та переміщення атомів в міжвузля безумовно впливають на величину параметрів ґраток фаз TiC та VN (Рис. 3.2, 3.3). Добре видно, що накопичення на першому етапі вакансій викликає зменшення параметрів ґраток, в той час як їх заповнення на третьому етапі веде до поступового збільшення параметрів ґраток.

3.1.3. НРНТ спікання сумішей $TiC-VN$, попередньо підданих механохімічній обробці. За результатами рентгенівського фазового аналізу механохімічно оброблені порошкові суміші, призначені для їх подальшого НРНТ спікання, двофазні та містять взаємні тверді розчини $(Ti,V)C$ та $(V,Ti)N$, які охарактеризовані в Таблиці 3.2, а фрагменти дифрактограм фінальних продуктів МХ оброблених сумішей наведені на Рис. 3.10

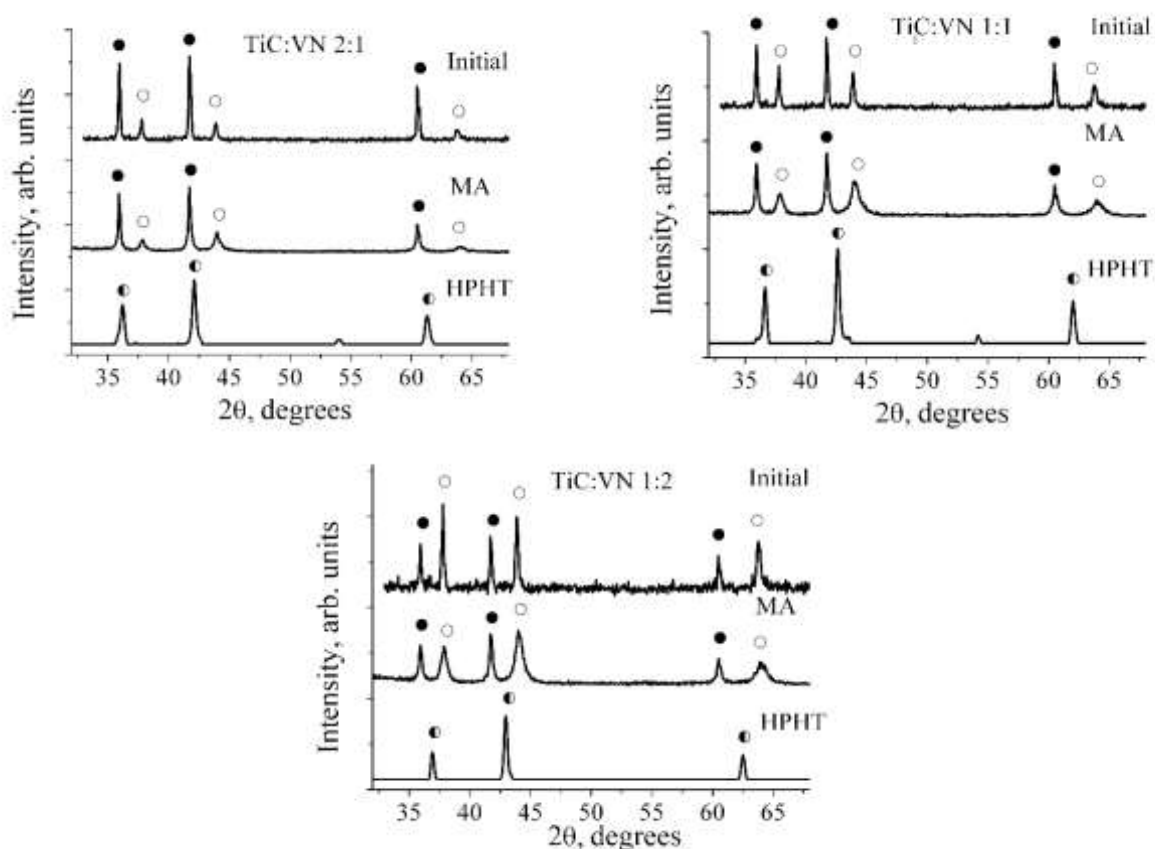


Рис. 3.10. Фрагменти дифрактограм механохімічно оброблених сумішей TiC-VN (МА) та виготовлених з них методом HPHT спікання компактів (HPHT)

Таблиця 3.2 – Параметри ґратки та склад сполук TiC та VN у вихідній шихті, а також ці характеристики твердих розчинів (Ti,V)C та (V,Ti)N, які існують в фінальних продуктах механохімічної обробки різної за складом шихти TiC-VN.

Суміш	Карбід TiC				Нітрид VN			
	Параметр ґратки, нм	Склад, ат. %			Параметр ґратки, нм	Склад, ат. %		
		Ti	V	C		V	Ti	N
Вихідна необроблена суміш TiC:VN як 1:1								
TiC:VN як 1:1	0,43252(2)	50	-	50	0,41251(4)	47	-	53
Суміш	Твердий розчин (Ti,V)C				Твердий розчин (V,Ti)N			
	Параметр ґратки, нм	Склад, ат. %			Параметр ґратки, нм	Склад, ат. %		
		Ti	V	C		V	Ti	N
Механохімічно оброблені протягом 9 год суміші TiC-VN								
TiC:VN як 2:1	0,43225(4)	45	8	47	0,4111(1)	-	-	-
TiC:VN як 1:1	0,43247(9)	45	6	49	0,41102(6)	41	7	52
TiC:VN як 1:2	0,43256(9)	-	-	-	0,4111(1)	41	8	51

Рентгенівське дослідження компактів, отриманих методом HPHT спікання (7,7 ГПа, 2150 °C) механохімічно оброблених сумішей показує, що усі вони

практично однофазні та містять різні за складом четверні тверді розчини (Таблиця 3.3, Рис. 3.10).

Отримані дані щодо значень параметрів кристалічних ґраток вихідних фаз (TiC та VN), а також синтезованих твердих розчинів $(\text{Ti,V})\text{C}$, $(\text{V,Ti})\text{N}$, та $(\text{Ti,V})(\text{C,N})$ подано на Рис. 3.11. З нього добре видно, що значення параметрів кристалічних ґраток потрійних твердих розчинів $(\text{Ti,V})\text{C}$ та $(\text{V,Ti})\text{N}$ практично не залежать від складу вихідної суміші, а обумовлені лише тривалістю механохімічної обробки, що цілком природно. Склади зазначених $(\text{Ti,V})\text{C}$ та $(\text{V,Ti})\text{N}$ фаз від складу суміші також не залежать (Таблиця 3.2). Проте параметри кристалічних ґраток четверних твердих розчинів $(\text{Ti,V})(\text{C,N})$ дуже добре лягають на лінійну залежність графіку Вегарда (Рис. 3.11), тобто їх склад за рентгенівськими даними цілком відповідає складу вихідної шихти (принаймні співвідношенню Ti до V).

Компактні зразки, отримані НРНТ спіканням ($7,7 \text{ ГПа}$ та 2150°C) та додатково відпалені 2 години при 800°C , були досліджені методом електронної мікроскопії. Отримані при цьому результати показують, що якщо мікроструктура зразка $\text{TiC}:\text{VN}$ як $2:1$ є суто однорідною (Фото. 3.1a), то на мікроструктурах двох інших зразків присутні добавки у вигляді окремих світлих зерен та у вигляді островків сумішей мілкокристалічних включень (Фото. 3.1b, c).

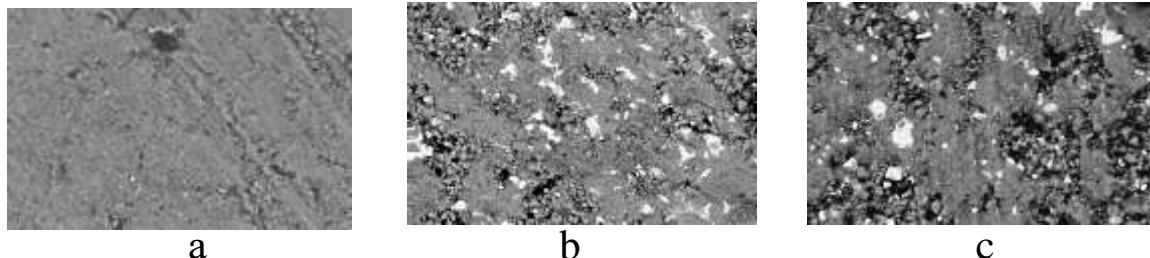


Фото. 3.1. SEM зображення ($\times 3000$) відпалених при 800°C зразків, отриманих НРНТ спіканням механохімічно оброблених (9 годин) сумішей: $\text{TiC}:\text{VN}$ як $2:1$ (a); $\text{TiC}:\text{VN}$ як $1:1$ (b); $\text{TiC}:\text{VN}$ як $1:2$ (c);

Основна фаза (поле сірого кольору, Фото. 3.1) на досліджених компактах представляє собою різний за складом четверний твердий розчин $(\text{Ti,V})(\text{C,N})$. Основні компоненти цього твердого розчину (титан, ванадій, вуглець та азот) по зразку розподілені рівномірно, та згідно даних EDS аналізу отримані результати принаймні по титану та ванадію добре узгоджуються зі складом шихти (Таблиця 3.3). Світла фаза, яка присутня на зразках $\text{TiC}:\text{VN}$ як $1:1$ та $\text{TiC}:\text{VN}$ як $1:2$ (Фото. 3.1b,c), за сукупністю XRD та EDS даних безперечно належить намолу матеріалу реактора планетарного млина ($\alpha\text{-Fe}$, зроблені зі сталі кульки та стакани). Островки включень темного відтінку на поверхні зразків (Фото. 3.1b,c) відповідають суміші вуглецю та нітриду ванадію VN з $a = 0.4125 \text{ нм}$. Слід також зазначити, що за даними XRD відпал веде до утворення на поверхні зразків оксиду TiO_2

Таблиця 3.3 – Параметри ґратки та склад твердих розчинів (Ti,V)C, (V,Ti)N, та (Ti,V)(C,N), які існують в продуктах НРНТ спікання.

Суміш	Твердий розчин (Ti,V)C ¹⁾				Твердий розчин (V,Ti)N ¹⁾			
	Параметр ґратки, нм	Склад, ат. %			Параметр ґратки, нм	Склад, ат. %		
		Ti	V	C		Ti	V	N
НРНТ спечена вихідна необроблена суміш TiC:VN як 1:1								
TiC:VN як 1:1 1800 °C	0,43048(9)	44	7	49 XRD ²⁾	0,41067(9)	40	8	52 XRD
TiC:VN як 1:1 2150 °C	0,43073(9)	45	7	48 XRD	0,41192(9)	39	5	56 XRD
Суміш	Твердий розчин (Ti,V)(C,N) після НРНТ спікання				Твердий розчин (Ti,V)(C,N) після додаткового відпалу при 800 °C			
	Параметр ґратки, нм	Склад, ат. %			Параметр ґратки, нм	Склад, ат. %		
		Ti	V	C+N		Ti	V	C+N ³⁾
НРНТ спечені та відпалені механохімічно оброблені суміші TiC-VN								
TiC:VN як 2:1	0,42527(6)	30	16	54 XRD	0,42487(5)	31 33	16 16	51 XRD 51 EDS
TiC:VN як 1:1	0,42155(7)	22	23	55 XRD	0,42144(5)	23 22	22 23	56 XRD 55 EDS
TiC:VN як 1:2	0,41864(6)	16	31	53 XRD	0,41828(6)	16 16	33 32	51 XRD 52 EDS

¹⁾ Окрім основних фаз (Ti,V)C та (V,Ti)N дані зразки містять невелику кількість (до 10 ваг.%) фази, яка є твердим розчином (Ti,V)(C,N) з параметром кристалічної ґратки: 0,4268(1) в зразку, спеченому при 1800 °C та 0,4246(1) в зразку, спеченому при 2150 °C

²⁾ Дані, отримані в результаті уточнення кристалічної структури, помічені як **XRD**, а дані, отримані методом електронної мікроскопії, помічені як **EDS**

³⁾ Вміст C та N за даними EDS: 27 C + 24 N (зразок 2:1); 36 C + 19 N (зразок 1:1); 27 C + 25 N (зразок 1:2)

Слід зазначити, що для порівняння результатів було проведено контрольне НРНТ спікання еквімолярної суміші TiC-VN, яка не проходила механохімічну обробку (Таблиця 3.3).

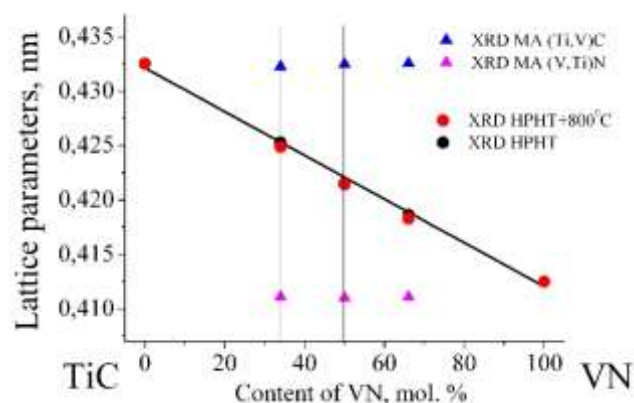


Рис. 3.11. Графік залежності параметрів кристалічних ґраток четверних твердих розчинів $(\text{Ti}, \text{V})(\text{C}, \text{N})$, отриманих методом НРНТ спікання (кружки), а також значення параметрів кристалічних ґраток потрійних твердих розчинів $(\text{Ti}, \text{V})\text{C}$ та $(\text{V}, \text{Ti})\text{N}$, які існують в механохімічно оброблених сумішах TiC-VN (трикутники)

3.1.4. Вимірювання мікротвердості продуктів НРНТ спікання.

Результати щодо мікротвердості НРНТ спечених (7,7 ГПа, 2150 °С) та відпалених 2 години при 800 °С компактів наведені на Рис. 3.12 у вигляді гістограм розподілу експериментальних даних, які були оброблені за допомогою методу математичної статистики з використанням функції нормального розподілу Гауса. Розраховані таким чином огинаючі криві розподілу даних вимірювання мікротвердості зображені на Рис. 3.12а, а основні характеристики зазначених кривих (середнє значення розподілу та його стандартне відхилення) наведені в Таблиці 3.4.

Результати обробки отриманих даних демонструють, що як у випадку НРНТ спечених компактів, так і після їх відпалу набір значень мікротвердості зразків описується симетричною кривою нормального розподілу ($A = 0$) (Рис. 3.12а). Відпал зразків при 800 °С викликає зсув деяких кривих (розподілів) в бік менших значень мікротвердості, а криві (розподіли) для багатих на ванадій компактів при цьому розширюються. Проте апроксимовані поліномом другого ступеню концентраційні залежності середніх значень мікротвердості зразків обох серій в границях похибок співпадають (Рис. 3.13).

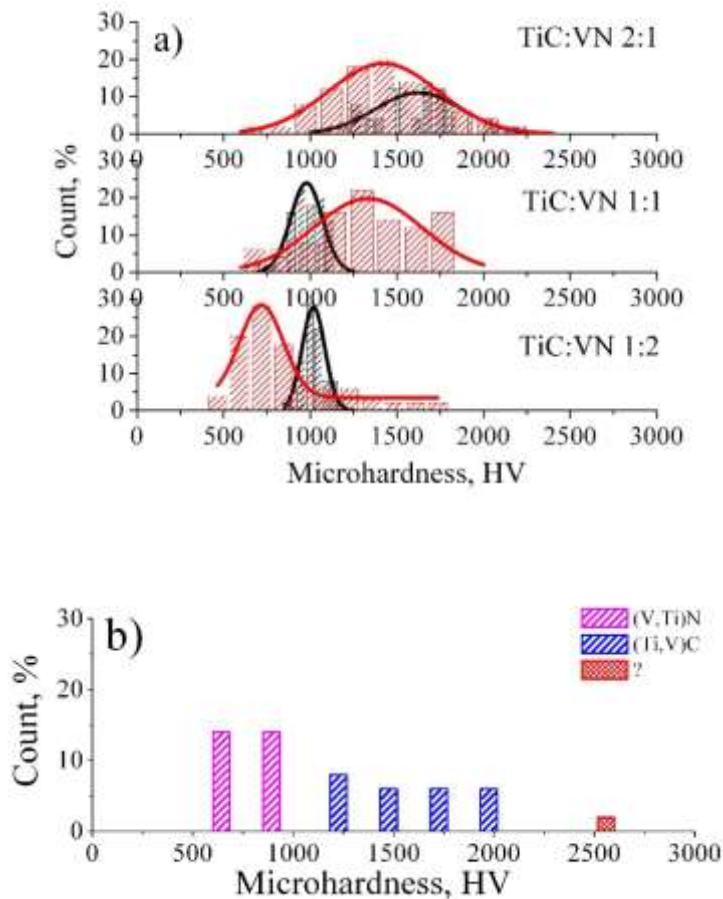


Рис. 3.12. Гістограми розподілу даних вимірювання мікротвердості досліджених компактів та огибаючі їх криві нормального розподілу Гауса: НРНТ спечені зразки – графіки чорного кольору; ті ж зразки після відпалу при 800 °С – графіки червоного кольору (а). Гістограма розподілу даних вимірювання мікротвердості НРНТ спеченого зразка TiC:VN як 1:1 без попередньої МХ обробки (б)

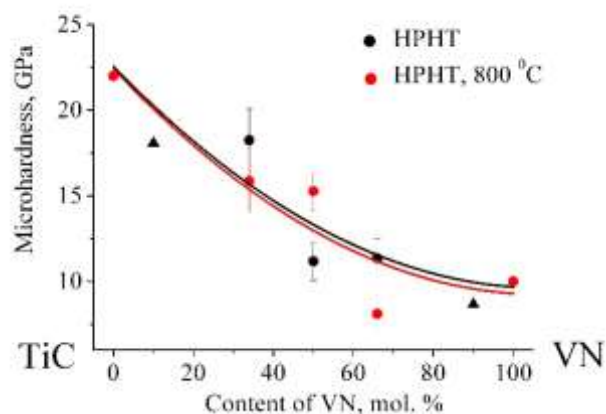


Рис. 3.13. Концентраційні залежності середніх значень мікротвердості НРНТ спечених компактів, що містять четвертий твердий розчин (Ti,V)(C,N) (кружки) та дані для граничних твердих розчинів (Ti,V)C та (V,Ti)N (трикутники)

Таблиця 3.4. Фазовий склад, параметри реальної структури (розмір блоків когерентного розсіювання D і мікродеформація ґратки $\Delta d/d$) та мікротвердість четверних твердих розчинів $(Ti,V)(C,N)$, які існують в продуктах НРНТ спікання сумішей $TiC:VN$.

Суміш	Фазовий склад	Параметри реальної структури		Мікротвердість		
				Середнє значення розподілу		Min/Max ГПа
		D	Δd/d	HV	ГПа	
НРНТ спечена при 2150 °С вихідна необроблена суміш TiC:VN як 1:1						
TiC:VN як 1:1	(Ti,V)C (58) + (V,Ti)N (42)	23(1)/ 40(2)	0,14(2)/ 0,38(2)	1600(20)/ 780(16)	18,1(3)/ 8,7(2)	14/23 7/10
НРНТ спікання, 7,7 ГПа, 2150 °С						
TiC:VN як 2:1	(Ti,V)(C,N) ²⁾ (100)	20(1)	0,17(2)	1615(16) ¹⁾	18,2(2) ¹⁾	11/25
TiC:VN як 1:1	(Ti,V)(C,N) (89)+C _{Gr} (2)+ VN (5)+α-Fe (4)	38(2)	0,19(1)	989(9)	11,2(1)	8/14
TiC:VN як 1:2	(Ti,V)(C,N) (94)+C _{Gr} (2)+ α-Fe (4)	40(3)	0,20(1)	1005(8)	11,4(1)	9/14
НРНТ спікання, 7,7 ГПа, 2150 °С та відпал 2 години при 800 °С						
TiC:VN як 2:1	(Ti,V)(C,N) (100)	21(3)	0,22(1)	1404(18)	15,7(2)	9/27
TiC:VN як 1:1	(Ti,V)(C,N) (94) + VN (2)+ α-Fe (4)	23(3)	0,35(2)	1352(18)	15,3(2)	7/23
TiC:VN як 1:2	(Ti,V)(C,N) (96) + α-Fe (4)	25(3)	0,40(2)	718(16)	8,1(1)	5/20

- 1) В дужках наведено стандартне відхилення середнього значення розподілу.
- 2) Четверний твердий розчин позначається як $(Ti,V)(C,N)$ незалежно від вмісту в ньому ванадію

За результатами рентгенівського фазового аналізу (Таблиця 3.4) деякі зі зразків НРНТ синтезу окрім четверного твердого розчину $(Ti,V)(C,N)$, матеріалу намолу ($\alpha-Fe$) та графіту містять деяку кубічну фазу з параметром ґратки $a \approx 0,4124$ нм, судячи з чого ця фаза може бути нітридом VN .

Результати з дослідження мікротвердості НРНТ спечених зразків, які були піддані попередній МХ обробці (Рис. 3.12а), були співставлені з результатом для НРНТ спеченого при 2150 °С зразка складу $TiC:VN$ як 1:1, який МХ обробку не проходив (Рис. 3.15b). Добре видно, що обробка гістограми розподілу цього зразка статистичними методами абсолютно неможлива. Проте на неї можна розділити три окремі області, які мають різну протяжність. Конкретніше: це область бузкового кольору протяжністю 590-930 HV, область синього кольору 1210-2010 HV та окреме значення червоного кольору ≈ 2590 HV (29,3 ГПа). Вочевидь, що перша область відповідає розкиду значень мікротвердості твердого розчину на основі $(V,Ti)N$, а друга область – твердому розчину на основі $(Ti,V)C$, середні розраховані значення мікротвердості для яких складають

8,7 та 18,1 ГПа, відповідно (Таблиця 3.4). Природа фази, яка дає високе значення мікротвердості (біля 29 ГПа) невідома.

Співставлення результатів щодо параметрів реальної структури та значень мікротвердості зразків, отриманих НРНТ спіканням вихідної еквімолярної суміші TiC:VN та сумішей, підданих механохімічній обробці показує, що для багатих на титан твердих розчинів (Ti,V)C та (Ti,V)(C,N) ці дані цілком збігаються (Таблиця 3.4). Проте для багатих на ванадій твердих розчинів (Ti,V)(C,N) та (V,Ti)N спостерігається певна розбіжність.

3.1.5. Загальні особливості формування твердих розчинів (Ti,V)(C,N).

Ступінь впливу механохімічної обробки, НРНТ спікання та відпалу на задіяні в експериментах карбід TiC та нітрид VN, а також на тверді розчини, які вони породжують, на наш погляд, можна пояснити наведеними в Таблиці 3.5 термодинамічними характеристиками цих фаз. А саме, збільшення величин енергії дисоціації, температури плавлення та модуля пружності в ряду VN → TiC пояснюють те, що найбільш схильним до зазначених методів синтезу є нітрид VN. Слід також зазначити, що ступеню впливу на процес синтезу також сприяє і зменшення величини термічної провідності в ряду VN → TiC.

Таблиця 3.5. Деякі характеристики карбіду TiC та нітриду VN.

Phase	Melting point, T, °C	Dissociation energy, D ₀ , kJ/mol	Hardness, H, GPa	Young's modulus, GPa	Thermal conductivity, W/(m·K)
TiC	3260	1388	22	494	7
VN	2050	1197	9	210	60-120

Таким чином, багаті на ванадій тверді розчини (V,Ti)N та (Ti,V)(C,N) формуються легше, завдяки чому мають близький склад кристалітів, що утворюються. Про це, зокрема, свідчить малий розкид на гістограмах розподілу вимірювання мікротвердості цих зразків (Рис. 3.12а, гістограми чорного кольору).

Багаті на титан розчини (Ti,V)C та (Ti,V)(C,N) утворюються повільніше при певному розкиді в концентрації кристалітів (фіксується значний розкид на гістограмах розподілу вимірювання мікротвердості, червоні гістограми) (Рис. 3.12а).

Як нами було показано вище, внаслідок ударного навантаження процес механохімічного синтезу карбіду TiC з нітридом VN супроводжується утворенням в цих фазах великої кількості точкових дефектів (в основному вакансій), завдяки чому в реакційній зоні млина накопичується певна кількість кластерів титану та ванадію, які в процесі НРНТ спікання при формуванні четвертих твердих розчинів (Ti,V)(C,N) можуть бути не задіяні повністю. Процес доформування твердих розчинів за участю кластерів-залишків продовжується при відпалі (800°C), в результаті чого за даними EDS спостерігаються варіації

складів окремих областей зразків TiC:VN як 1:1 та 1:2, а гістограми вимірювання мікротвердості розширюються (Рис. 3.12а).

3.1.6. Висновки. В апараті високого тиску типу тороїд проведено НРНТ спікання (7,7 ГПа, 2150 °С) трьох сумішей TiC-VN складів (мол. %) 2:1, 1:1 та 1:2, які попередньо протягом 9 год були піддані механохімічній обробці у високоенергетичному планетарному млині НЕРМ. Виготовлені таким чином компакти були досліджені XRD, SEM та EDS методами, в результаті чого показано:

1. Отримані спечені зразки мають однорідну мікроструктуру і являють собою нанорозмірні четверні тверді розчини (Ti,V)(C,N), склад яких цілком відповідає складу задіяних TiC-VN сумішей, а параметри їх кристалічних ґраток дуже добре лягають на лінійну залежність графіку Вегарда. Після відпалу протягом 2 год при 800 °С синтезовані тверді розчини (Ti,V)(C,N) залишаються стабільними.

2. Експериментальні дані вимірювання мікротвердості НРНТ спечених компактів можна описати симетричними кривими нормального розподілу Гауса. Відпал компактів при 800 °С викликає зсув деяких з цих кривих в бік менших значень мікротвердості, а криві для багатих на ванадій компактів при цьому розширюються. Отримані величини мікротвердості (середні значення розподілу) досліджених зразків твердих розчинів (Ti,V)(C,N) монотонно зменшуються від 22 ГПа для TiC до 9 ГПа для VN.

3. НРНТ спікання еквімолярної суміші TiC-VN, яка не пройшла попередню механохімічну обробку, веде до утворення зразку, що містить два обмежених твердих розчинів (Ti,V)C та (V,Ti)N, величина мікротвердості яких складає 18 та 9 ГПа, відповідно.

4. Показано, що поєднання при обробці TiC-VN суміші обох методів синтезу (механохімічний синтез до утворення обмежених твердих розчинів з наступним НРНТ спіканням активованої суміші) приводить до повної взаємної розчинності TiC та VN фаз з утворенням у виготовленому композиті четверного твердого розчину (Ti,V)(C,N), склад якого відповідає складу задіяної шихти.

3.2. Дослідження продуктів механохімічного синтезу сумішей TiC-ZrC та НРНТ спечених з них компактів

3.2.1. Механохімічний синтез сумішей TiC-ZrC в планетарному млині РМ проведений для двох еквімолярних сумішей: суміш TiC-ZrC без добавки ТРГ та суміш TiC-ZrC з добавкою 3 об. % ТРГ (ТРГ-терморозширений графіт).

Суміш TiC-ZrC без добавки ТРГ. Результати рентгенівського фазового аналізу свідчать про те, що зі збільшенням часу МХ обробки фазовий склад дослідженої еквімолярної суміші поступово змінюється. Так, на дифрактограмах тестових проб, відібраних після 2 годин МХ обробки окрім фаз-компонентів шихти виявлено присутність кубічної оксидної фази c-ZrO₂, кількість якої поступово збільшується (Рис. 3.14), а дані кількісного фазового аналізу свідчать про те, що уявний баланс вмісту фаз при цьому дещо порушується, а саме, вагове співвідношення фаз, що містять титан (TiC) та цирконій (сумісно ZrC та c-ZrO₂) не відповідає складу шихти. Докладне дослідження фінальної тестової проби (4 год МХ обробки шихти) показує, що окрім зазначених вище фаз TiC, ZrC та c-ZrO₂ вона містить низькотемпературну моноклінну модифікацію оксиду цирконію m-ZrO₂, яка існує в дуже дрібнодисперсному стані. З врахуванням цієї фазової складової в обробленій протягом 4 годин суміші кількісний фазовий склад стає повністю збалансованим.

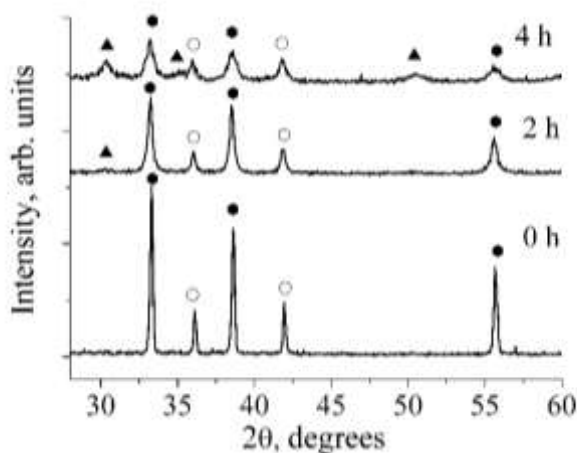


Рис. 3.14. Дифрактограми тестових проб, відібраних після МХ обробки еквімолярної суміші TiC-ZrC. Маркером ● позначені відбиття ZrC, ○ - TiC, ▲ - c-ZrO₂.

Згідно даних роботи [114] наявний в шихті кисень при певних умовах може дифундувати всередину зерен ZrC з утворенням шару стабілізованого вуглецем кубічного оксиду цирконію c-ZrO₂. В нашому випадку параметр ґратки в фінальному продукті МХ обробки складає $a=0,5125(2)$ нм. По мірі розвитку процесу окиснення кубічний c-ZrO₂ перетворюється на його моноклінну модифікацію m-ZrO₂, яка існує в дрібнокристалічному стані. Саме такий процес і відбувається при окисненні карбіду ZrC при механохімічній обробці суміші TiC-ZrC, а присутність в зразках рентгеноаморфної фази m-ZrO₂ стає причиною розбалансування кількісного складу досліджених тестових проб.

Параметри ґратки обох карбідів, як видно, з часом МХ обробки зазнають певних змін (Рис. 3.15), характер яких для ZrC та TiC є дещо відмінним, що і спонукало нас провести детальне рентгенівське дослідження кристалічної структури кожної з цих фаз.

Відомо, що в кристалічній структурі монокарбідів стехіометричного складу (структура типу NaCl) атоми металічних компонентів (цирконію або титану) та вуглецю наступним чином розміщені за правильними системами точок просторової групи Fm3m: 4 Ti або 4 Zr в 4(a) 0 0 0; 4 C в 4 (b) 0,5 0,5 0,5. Зважаючи на це, при уточненні кристалічної структури карбідних фаз, які існують в МХ оброблених сумішах, перш за все уточнювали ступінь заповнення атомами металу позиції 4(a) та моделювали можливе розміщення атомів кисню при можливому утворенні ним оксикарбідів цирконію або титану. В результаті отримано, що дефектність кристалічних ґраток карбідів за металом з часом МХ обробки поступово збільшується, а наявний в них кисень частково заповнює тетраедричні пори з положенням 8(c) 0,25 0,25 0,25. Коректність проведених розрахунків контролювали значенням фактору розбіжності R_B , яке зазвичай не перевищувало 0,03. Зафіксоване зменшення металевої компоненти в кристалічних ґратках карбідів наочно ілюструє Рис. 3.16.

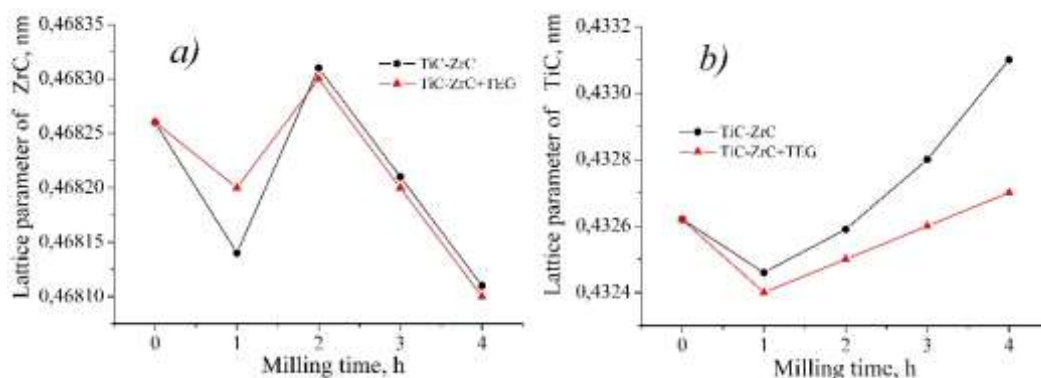


Рис. 3.15. Залежності параметрів ґраток карбідів ZrC (a) та TiC (b) від часу МХ обробки досліджуваних сумішей

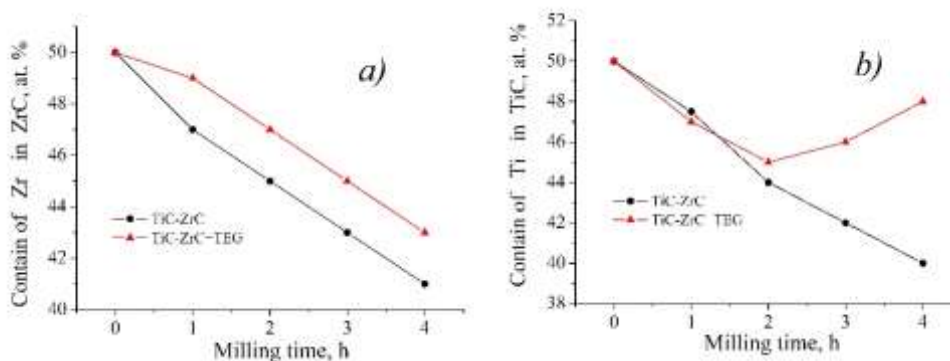


Рис. 3.16. Залежності вмісту цирконію (a) та титану (b) в металевій підґратці карбідів ZrC та TiC від часу МХ обробки досліджуваних сумішей

Рентгенодифрактометричне дослідження параметрів реальної структури карбідів, виконане методом апроксимації за відбиттями (111) та (222) (в якості еталонів при цьому виступали крупнокристалічні порошки TiC та ZrC), показує, що вже після 1 годинної обробки в планетарному млині карбіди у тестових зразках існують в дрібнокристалічному стані (розмір кристалітів біля 30 нм). Зі збільшенням часу розмелювання розмір кристалітів карбіду ZrC продовжує зменшуватися, досягаючи величини 13 нм, а у карбіді TiC він практично не змінюється. Деформація кристалічної ґратки у МХ обробленому карбіді ZrC відсутня, а для карбіду TiC вона дещо варіюється. Суттєвих змін зазнає величина густини дислокацій, яка для обох карбідів зі збільшенням часу розмелювання зростає. Отримані значення визначених параметрів реальної структури карбіду ZrC з метою візуалізації також подано на Рис. 3.17. Слід зазначити, що через значне розмиття відбиттів карбіду титану визначити параметри його реальної структури в деяких випадках виявилось неможливим.

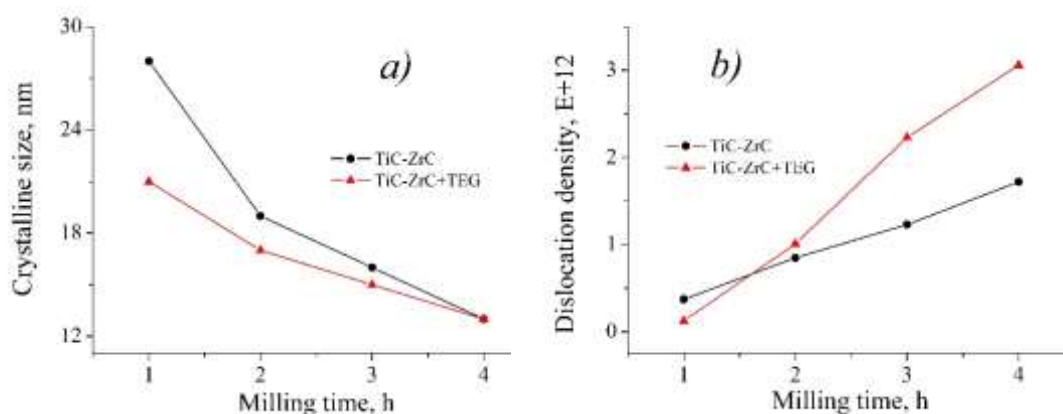


Рис. 3.17. Залежності розміру кристалітів (а) та густини дислокацій (б) карбіду ZrC від часу МХ обробки досліджуваних сумішей

Таким чином, проведена при зазначених вище режимах механохімічна обробка евімолярної суміші TiC-ZrC веде до її суттєвого окиснення. З метою пригнічення цього процесу наступний експеримент було проведено із додаванням до вихідної шихти 3 об. % порошку терморозширеного графіту (ТРГ).

Суміш TiC-ZrC із добавкою ТРГ. Дифрактограми відібраних продуктів МХ обробки, як це видно з Рис. 3.18, ніяких додаткових до компонентів шихти фаз не містять. Залежності параметрів ґраток карбідів TiC та ZrC за своїм характером відтворюють ті, що притаманні МХ обробленим без ТРГ (Рис. 3.15). Проте параметри ґраток карбіду TiC є дещо меншими.

Результати уточнення кристалічної структури карбідів TiC та ZrC свідчать про відсутність розчиненого в них кисню, але фіксують деяке зменшення заповнення титаном або цирконієм металічної підґратки їх кристалічних структур (Рис. 3.16). Проте, якщо для карбіду ZrC з часом МХ обробки ця

величина плавно зменшується, то для карбіду TiC вона, пройшовши певний мінімум, починає зростати (Рис. 3.16).

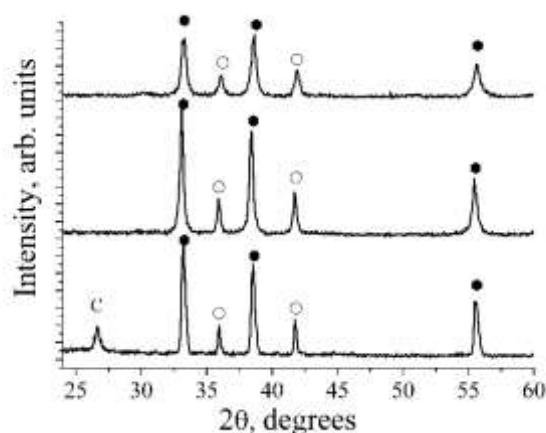
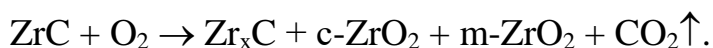


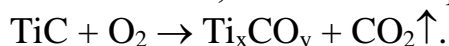
Рис. 3.18. Дифрактограми тестових проб, відібраних після МХ обробки еквімолярної суміші TiC-ZrC+3 об.% ТРГ. Маркером ● позначені відбиття ZrC, ○ - TiC, С-Графіта.

Розрахунок параметрів реальної структури карбідних фаз показує, що характер змін таких величин як розмір кристалітів та густина дислокацій для обох МХ оброблених сумішей однаковий (Рис. 3.17). Проте ґратка карбіду ZrC в присутності ТРГ лише накопичує внутрішні напруги, не розпочинаючи процес свого розпаду з утворенням оксикарбіду.

3.2.2. Вплив додавання 0,3 об. % ТРГ для пригнічення окиснення суміші TiC-ZrC при її обробці в планетарному млині. Результати дослідження кінетики перетворень карбідних компонентів еквімолярної суміші TiC-ZrC показують схильність отриманих продуктів МХ обробки до їх окиснення. Причому процес окиснення компонентів шихти здійснюється різними шляхами. Так, наявний в шихті та реакційній зоні млина кисень сприяє поступовому розпаду карбіду цирконію ZrC з утворенням стабілізованої вуглецем кубічної модифікації оксиду цирконію c-ZrO₂, яка з часом трансформується в його моноклінну модифікацію m-ZrO₂. В цілому перетворення карбіду ZrC поступово здійснюється за схемою:



Розчинність кисню в кристалічній ґратці ZrC при МХ обробці практично відсутня на відміну від суттєвої розчинності кисню в тетраедричних порах ґратки TiC. Тобто, окиснення карбіду титану TiC відбувається за схемою:



Добавка до вихідної еквімолярної суміші TiC-ZrC біля 3 об. % порошку ТРГ повністю перешкоджає процесу окиснення кожного з карбідів. Але в процесі МХ обробки обох досліджених сумішей (TiC-ZrC та TiC-ZrC+ТРГ) металеві підґратки карбідів поступово втрачають титан або цирконій, створюючи в них структурні дефекти й насичуючи кластерами з цих атомів реакційну зону планетарного млина (вочевидь, йдеться про титан та цирконій в їх іонному стані

Ti⁴⁺ та Zr⁴⁺). Цей процес домінує на початку МХ обробки (до 1 години МХ витримки) і супроводжується зменшенням параметрів ґраток обох карбідів (Рис. 3.15).

Цікавою є динаміка подальшої зміни параметрів кристалічних ґраток карбідів TiC та ZrC в залежності від наявних структурних дефектів (Рис. 3.19), покроково побудована для фаз МХ обробленої суміші TiC-ZrC+ТРГ на основі отриманих нами рентгеноструктурних даних.

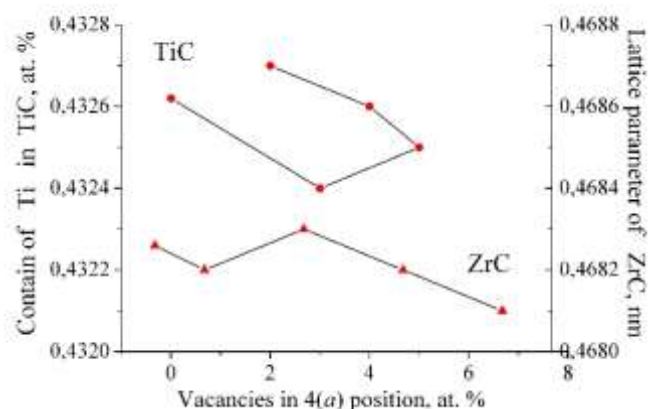


Рис. 3.19. Залежності параметрів ґраток карбідів TiC та ZrC від наявних в них структурних дефектів, індукованих в процесі МХ обробки шихти TiC-ZrC+ТРГ

Пояснити отримані залежності (Рис. 3.19) можна лише припустивши існування розчинення атомів/іонів цирконію в ґратці TiC, яке веде до збільшення її параметру та уявного зменшення ступеню дефектності структури, а також, припустивши існування розчинення атомів/іонів титану в ґратці ZrC, яке, навпаки, веде до зменшення її параметру та уявного збільшення ступеню дефектності структури. Тобто, йдеться про створення при МХ обробці передумов для утворення взаємних твердих розчинів заміщення $Zr_{1-x}Ti_xC$ та $Ti_{1-x}Zr_xC$. Раніше такі тверді розчини були отримані з суміші TiC-ZrC в роботах [109,110] методом іскрового плазмового спікання (SPS spark plasma sintering). В роботі [111] при вивченні впливу добавок графена на продукти SPS синтезу шихти TiC-ZrC було показано, що при добавці у вихідну шихту 3 об.% GNP (графена) після її SPS консолідації отримано практично повністю щільні (відносна щільність понад 99%) композити ZrC-TiC-GNP, фазовий склад яких формують тверді розчини заміщення $Zr_{1-x}Ti_xC$ [111]. В даній же роботі показано, що добавка 3 об.% вуглецю у вигляді ТРГ до порошкової суміші ZrC-TiC повністю перешкоджає процесу окиснення карбідів при їх МХ обробки. Більше того, за рахунок того, що графітові включення перешкоджають зростанню тріщин, добавка 3 об.% вуглецю, як відомо, суттєво покращує в'язкість руйнування консолідованого матеріалу TiB₂-TiC [112].

Таким чином, ТРГ при його додаванні до вихідної суміші карбідів ZrC та TiC виступає в двох іпостасях: з одного боку він перешкоджає окисненню компонентів МХ обробленої суміші, а з другого боку – створює передумови для

покращення механічних характеристик консолідованого композитного матеріалу, який буде створено на базі цієї суміші.

Таким чином, з метою інтенсифікації процесу утворення дрібнокристалічних твердих розчинів $Zr_{1-x}Ti_xC$ та $Ti_{1-x}Zr_xC$ МХ обробку різної за складом суміші TiC-ZrC було проведено у високоенергетичному планетарному млині НЕРМ, використовуючи добавку ТРГ для перешкоджання процесу окиснення продуктів синтезу.

3.2.3_Механохімічний синтез сумішей TiC-ZrC в планетарному млині НЕРМ. За даними рентгенівського фазового аналізу зі збільшенням часу МХ обробки фазовий склад досліджених сумішей 80ZrC+20TiC та 80TiC+20ZrC, дифрактограми яких подано на Рис. 3.20, поступово змінюється. Так, на дифрактограмах тестових проб, відібраних після 2 годин МХ обробки, окрім фаз-компонентів шихти виявлено присутність абразивного намолю матеріалу реакційної зони (фази α -Fe), а після 3 год обробки суміші 80ZrC+20TiC та після 4 год обробки суміші 80TiC+20ZrC виявлено присутність кубічної оксидної фази c-ZrO₂. Фаза α -Fe в процесі МХ обробки активно взаємодіє з непрореагованим ТРГ, в результаті чого в сумішах 80ZrC+20TiC та 80TiC+20ZrC утворюються карбідні фази Fe₇C₃ та Fe₃C (Рис. 3.20). Слід також зазначити, що слідів карбіду TiC в фінальному продукті МХ обробленої суміші 80ZrC+20TiC, а також слідів карбіду ZrC в МХ обробленої суміші 80TiC+20ZrC рентгенографічно виявлено не було.

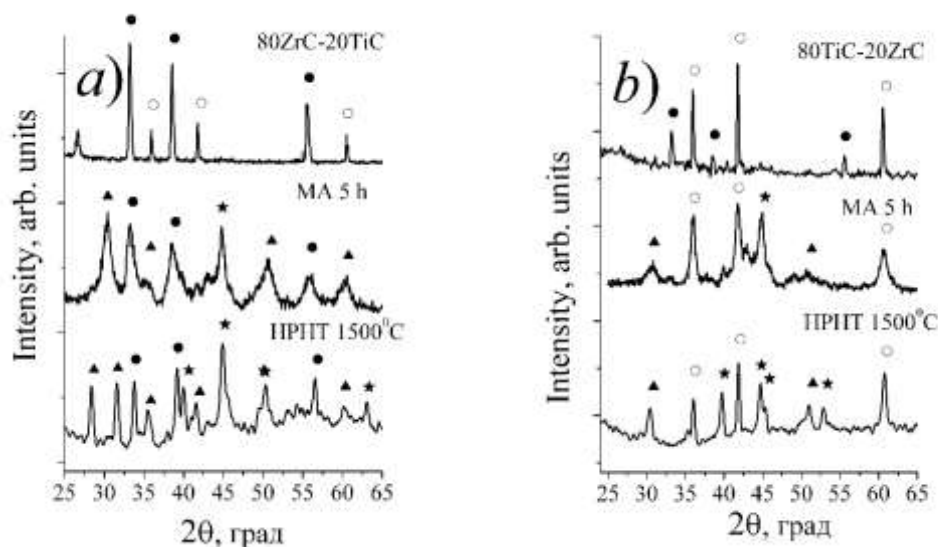


Рис. 3.20. Фрагменти дифрактограм вихідних, а також МХ та НРНТ оброблених сумішей 80ZrC-20TiC (a) та 80TiC-20ZrC (b). Позначення: ● - ZrC, ○ - TiC, ▲ - c-ZrO₂/mZrO₂, ★ - α -Fe/Fe₇C₃

Параметр кристалічної ґратки карбіду TiC, який є основною фазовою складовою тестових проб суміші 80TiC-20ZrC, з часом МХ обробки дещо змінюється (Рис. 3.21). При цьому добре видно, що якщо перший етап МХ

обробки (до 3 год) супроводжується зменшенням параметру ґратки TiC, то подальша МХ обробка шихти ініціює його збільшення, яке відбувається разом із зменшенням вмісту цирконій містких фаз (ZrC та c-ZrO₂).

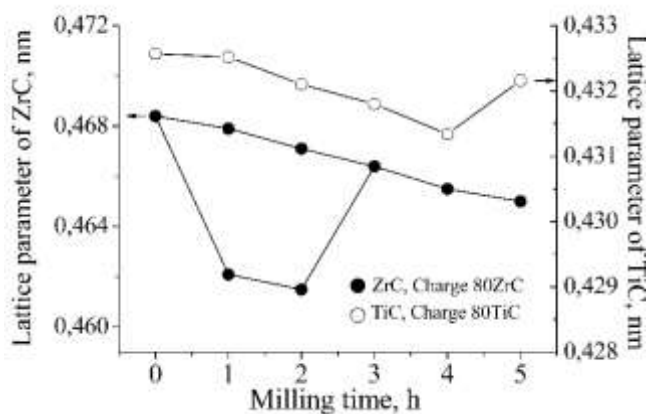


Рис. 3.21. Залежності параметрів ґраток карбідів ZrC та TiC в МХ оброблених сумішах 80ZrC-20TiC та 80TiC-20ZrC

Добре видно (Рис. 3.21), що початок процесу МХ обробки суміші 80TiC-20TiC супроводжується поступовим зменшенням параметру ґратки карбіду TiC, проте подальша МХ обробка цієї шихти ініціює його збільшення. Перетворення карбіду ZrC в МХ обробленій суміші 80ZrC-20TiC відбувається поетапно. На початковій стадії (1 год обробки) фаза ZrC як би розширюється на дві фази, а саме, основний карбід ZrC з його вмістом біля 75 ваг. % та з параметром ґратки $a = 0.4680(1)$ нм та додатковий карбід ZrC' з параметром ґратки $a = 0.4621(2)$ нм. Із збільшенням часу МХ обробки фаза ZrC' поступово зникає, а параметр ґратки основного карбіду ZrC монотонно і суттєво зменшується (Рис. 3.21).

Для з'ясування причин, які викликають зміну параметрів кристалічної ґратки карбідів ZrC та TiC в оброблених сумішах 80ZrC-20TiC та 80TiC-20ZrC (Рис. 3.21), було проведено уточнення кристалічної структури цих фаз в рамках моделі типу NaCl (просторова група Fm3m (No. 225)). В результаті проведених розрахунків було показано, що механохімічний синтез суттєво впливає на кристалічну структуру обох карбідів. Конкретніше, уточнення кристалічної структури карбіду TiC в продуктах МХ синтезу показало, що при практично повному заповненні атомами вуглецю позиції 4b, заповнювана атомами титану позиція 4a стає в тому чи іншому ступені дефектною (фактор недостовірності R_B при розрахунках не перевищував 0,04). Аналогічні зміни притаманні кристалічній структурі карбіду ZrC.

Таким чином, в процесі механохімічного синтезу проходить накопичення кластерів атомів титану та цирконію в реакційній зоні планетарного млина з наступним заповненням атомних вакансій карбідів TiC та ZrC атомами протилежного сорту з утворенням обмежених твердих розчинів. Моделювання структур відповідних твердих розчинів та уточнення кількості розчиненого в них металу було проведено одночасно із уточненням ступеню дефектності позиції 4a.

Отримані при цьому результати подано на Рис. 3.21, 3.23 у вигляді залежностей розрахованого вмісту титану або цирконію в структурах твердих розчинів $Zr_{1-x}Ti_xC$ та $Ti_{1-x}Zr_xC$, що формуються в результаті МХ обробки, а також ступенів дефектності їх структур (фактор недостовірності R_B при розрахунках не перевищував 0,04).

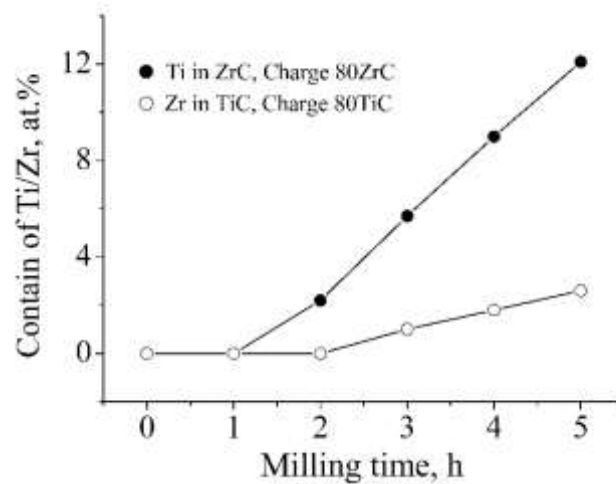


Рис. 3.22. Залежність вмісту титану або цирконію в твердих розчинах $Zr_{1-x}Ti_xC$ та $Ti_{1-x}Zr_xC$, що формуються в результаті МХ обробки сумішей 80ZrC-20TiC та 80TiC-20ZrC

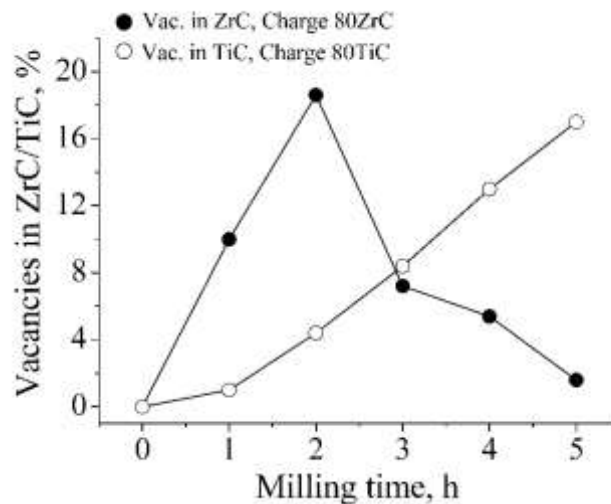


Рис. 3.23. Залежність кількості вакансій в кристалічних ґратках твердих розчинів $Zr_{1-x}Ti_xC$ та $Ti_{1-x}Zr_xC$, що формуються в результаті МХ обробки сумішей 80ZrC-20TiC та 80TiC-20ZrC

3.2.4. НРНТ спікання сумішей 80ZrC-20TiC та 80TiC-20ZrC, підданих механохімічній обробці в планетарному млині НЕРМ. Результати рентгенівського фазового аналізу дифрактограм, отриманих від спечених при 1500 та 2000 °С композитів (Рис. 3.20), свідчать про те, що баротермічна обробка МХ оброблених сумішей веде до певної зміни фазового складу супутніх продуктів реакційної взаємодії. Так, продукт окиснення карбіду цирконію ZrO_2 існує в двох модифікаціях: кубічній $cZrO_2$ та моноклінній $mZrO_2$ (Рис. 3.20), а карбіди заліза, сформовані в результаті МХ синтезу, частково розпадаються із виділенням α -Fe.

В цілому параметри ґратки карбідів цирконію ZrC та титану TiC в результаті МХ обробки досліджуваних сумішей та наступного НРНТ спікання зменшуються як це представлено на Рис. 3.24. При цьому відносне зменшення параметру ґратки ZrC (-0,031) на порядок більше, ніж зменшення параметру ґратки TiC (-0,0043).

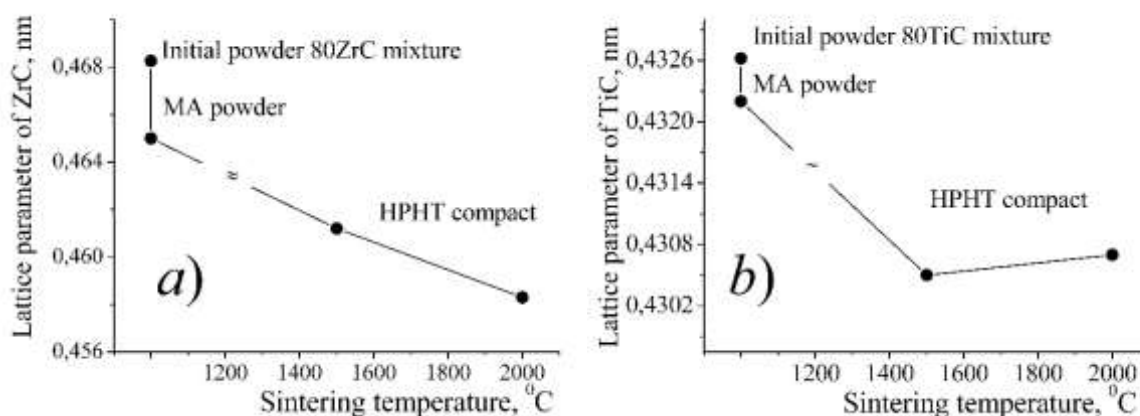


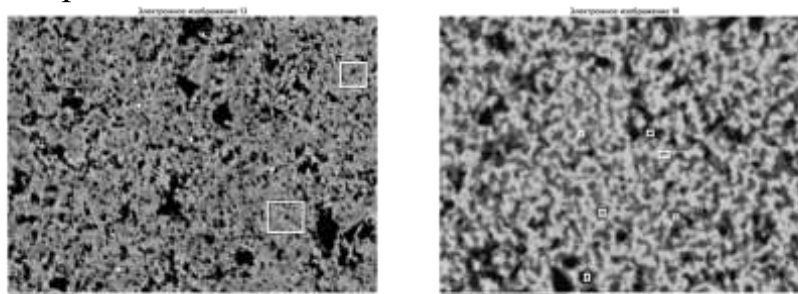
Рис. 3.24. Параметри ґратки карбідів ZrC та TiC в сумішах 80ZrC-20TiC (a) та 80TiC -20ZrC (b) після їх МХ обробки та після наступного НРНТ спікання

Для твердих розчинів $Zr_{1-x}Ti_xC$ та $Ti_{1-x}Zr_xC$, що існують в компактах, отриманих НРНТ спіканням МХ оброблених сумішей 80ZrC-20TiC та 80TiC-20ZrC, були виконані відповідні структурні розрахунки. В результаті було встановлено, що після баротермічного впливу ступінь дефектності кристалічної ґратки карбідів $Zr_{1-x}Ti_xC$ та $Ti_{1-x}Zr_xC$ не змінюється, конкретніше, кристалічна структура твердого розчину $Zr_{1-x}Ti_xC$ практично бездефектна, а склад твердого розчину $Ti_{1-x}Zr_xC$ за рахунок наявних в металічній підґратці вакансій зсунений в бік більшого вмісту вуглецю (до 56-58 ат. %).

Компактні зразки, отримані НРНТ спіканням (7,7 ГПа та 2150 °С), були досліджені методом електронної мікроскопії. Отримані при цьому результати показують, що мікроструктури обох зразків подібні (Фото. 3.2), та являють собою фази твердих розчинів $Zr_{1-x}Ti_xC$ та $Ti_{1-x}Zr_xC$, які перемежаються матеріалом намолю реакційної зони млина (залізо).

Уточнений за даними рентгеноструктурного дослідження та визначений за даними EDS аналізу вміст розчиненого металу в МХ синтезованих та НРНТ

компактованих при твердих розчинах $Zr_{1-x}Ti_xC$ та $Ti_{1-x}Zr_xC$ подано в Таблиці 3.6. Слід відмітити, що дані щодо складу твердих розчинів, визначені XRD та EDS методами, дуже добре збігаються.



a

b

Фото. 3.2. SEM зображення (x 3000) зразків, отриманих НРНТ спіканням механохімічно оброблених (9 годин) сумішей 80ZrC-20TiC (a) та 80TiC-20ZrC (b)

Таблиця 3.6 – Параметри ґратки і склад твердих розчинів (Zr,Ti)C та (Ti,Zr)C, які існують в продуктах механохімічного синтезу та в продуктах їх НРНТ спікання

Суміш	Твердий розчин (Zr,Ti)C				Твердий розчин (Ti,Zr)C			
	Параметр ґратки, нм	Склад, ат. %			Параметр ґратки, нм	Склад, ат. %		
		Zr	Ti	C		Ti	Zr	C
Механохімічний синтез								
80ZrC-20TiC	0,4655(2)	38	12	50	-	-	-	-
80TiC-20ZrC	-	-	-	-	0,4322(2)	47	3	50
НРНТ спікання механохімічно оброблених сумішей								
80ZrC-20TiC	0,4537(3)	39/37 ¹⁾	11/13	50	-	-	-	-
80TiC-20ZrC	-	-	-	-	0,4307(1)	46/42	4/8	50

¹⁾ Для компактних зразків дані зі складу твердого розчину наведені як XRD/EDS

3.2.5. Загальні особливості формування твердих розчинів (Zr,Ti)C та (Ti,Zr)C. Співставлення отриманих результатів рентгеноструктурних та електрон мікроскопічних досліджень дозволило окреслити подібні риси і певні відмінності, що притаманні кристалічним структурам карбідів ZrC та TiC, які є основними фазовими складовими порошкових продуктів МХ оброблених сумішей 80ZrC-20TiC та 80TiC-20ZrC, а також компактних продуктів їх НТНР спікання.

Показано, що вже на початку застосування методу МХ синтезу металеві підґратки кристалічних структур досліджених карбідів починають накопичувати вакансії. При цьому, кількість вакансій в карбіді TiC зі збільшенням тривалості МХ обробки поступово збільшується, а кількість вакансій в карбіді ZrC пройшовши через свій максимум починає зменшуватися (Рис. 3.23). Вочевидь, що перш за все прикладене на кристалічні ґратки обох присутніх в сумішах

карбідів ударне навантаження викликає вибивання з них атомів металу з поступовим їх накопиченням в зоні реакції млина у вигляді окремих кластерів. Наступним кроком стає дифузійне проникнення атомів титану в ґратку ZrC , а атомів цирконію в ґратку TiC , чому сприяє наявність вакансій в карбідах. За такий спосіб в суміші $80ZrC-20TiC$ утворюється твердий розчин $Zr_{1-x}Ti_xC$, а в суміші $80TiC-20ZrC$ утворюється твердий розчин $Ti_{1-x}Zr_xC$ (Рис. 3.22). Встановлено також, що після НРНТ спікання МХ оброблених сумішей при $1500^\circ C$ ступінь дефектності кристалічних ґраток обох карбідів та вміст в них розчиненого металу не змінюється. Конкретніше, кристалічна структура твердого розчину $Zr_{1-x}Ti_xC$ практично бездефектна і містить біля 12 ат. % Ti , твердий розчин $Ti_{1-x}Zr_xC$ містить до 3-4 ат. % Zr , а його склад за рахунок наявних в металічній підґратці вакансій (Рис. 3.23) дещо зсунений в бік більшого вмісту вуглецю (до 56-58 ат. %). Утворення зазначених твердих розчинів $Zr_{1-x}Ti_xC$ та $Ti_{1-x}Zr_xC$ підтверджуються також даними електрон мікроскопічних досліджень (Фото 3.2, Таблиця 3.6.).

Отримані нами експериментальні результати про характер МХ взаємодії карбідів ZrC та TiC корелюють з результатами теоретичних *ab initio* розрахунків, виконаних Авторами [113]. Так, використовуючи розрахунки із перших принципів в роботі [113] була побудована фазова діаграма системи $TiC-ZrC$, передбачена її асиметричність та наявні розриви у змішуваності цих карбідів при температурах вищих за $2000^\circ C$. За думкою авторів ступінь та температура змішуваності карбідів ZrC та TiC безпосередньо пов'язані з різницею іонних радіусів обмінних катіонів. Результати наших експериментальних досліджень з одночасної механохімічної обробки двох сумішей $80ZrC-20TiC$ та $80TiC-20ZrC$ цей висновок підтверджують. Так, при однакових умовах МХ синтезу менший за розміром катіон титану значно легше розміщується в кристалічній ґратці карбіду ZrC , в результаті чого розчинність титану в твердому розчині $Zr_{1-x}Ti_xC$ значно вища за розчинність цирконію в $Ti_{1-x}Zr_xC$ (Рис. 3.22, Таблиця 3.6).

Коректним, на наш погляд, є і передбачення авторів роботи [113] про незмішуваність карбідів ZrC та TiC вище $2000^\circ C$. Так, якщо продукти НРНТ спікання при $1500^\circ C$ однорідні за складом і є результатом твердофазної взаємодії компонентів МХ оброблених сумішей, то продукти НРНТ спікання при $2000^\circ C$ за фазовим складом неоднорідні, що свідчить про наявність в зоні реакції рідкої фази. Особливо наочно про неоднорідність зразка, отриманого НРНТ спіканням при $2000^\circ C$ МХ обробленої шихти $80ZrC-20TiC$, свідчить різниця у визначеному рентгеноструктурним методом вмісті титану в твердому розчині $Zr_{1-x}Ti_xC$, яка у різних областях зразка коливається від 10 до 20 ат. % Ti . Максимальне зі спостережених значень розчинності титану наведено в Таблиці 3.6.

Отримані в даній роботі значення параметрів кристалічної ґратки твердого розчину $Zr_{1-x}Ti_xC$ та розчинність в ньому титану нанесені на умовну лінійну залежність Вегарда для системи $ZrC-TiC$ (Рис. 3.26). Добре видно, що експериментальні дані повністю лягають на залежності Вегарда.

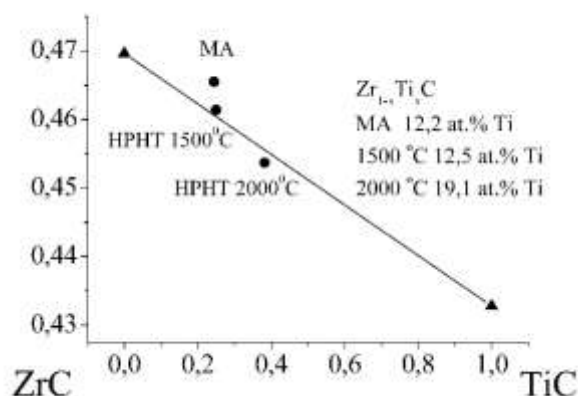


Рис.3.26. Залежність Вегарда для суміші ZrC-TiC (пряма лінія) та отримані експериментальні дані для твердого розчину $\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{C}$ в залежності від типу обробки дослідженої суміші 80ZrC-20TiC.

Таким чином, в результаті проведених досліджень показано, що МХ обробка у високоенергетичному планетарному млині НЕРМ двох сумішей карбідів ZrC-TiC складів 80ZrC-20TiC та 80TiC-20ZrC веде до утворення дрібнокристалічних (розмір біля 10 нм) твердих розчинів $\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{C}$ та $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$, відповідно, вміст розчинного металу в яких дещо менший за його вміст у вихідній шихті. Зазначені тверді розчини після НРНТ спікання при 1500°C МХ оброблених сумішей не розкладаються, а дещо завищені значення параметрів ґраток в продуктах МХ синтезу можна пояснити рихлістю їх кристалічних структур. Крім цього, НРНТ спікання веде до укрупнення зерен фаз та до зняття мікродеформацій їх ґраток.

На жаль, незважаючи на те, що під час МХ синтезу для пригнічення процесу окиснення карбіду ZrC до складу шихти додатково було додано ТРГ, оксид ZrO_2 все ж таки утворювався (Рис. 3.20). Наявними в отриманих зразках були також продукти абразивного намолу матеріалу реакційної зони млина ($\alpha\text{-Fe}$ та його карбіди).

3.2.6. Висновки. В планетарному млині РМ проведена МХ обробка еквімолярних сумішей TiC-ZrC та TiC-ZrC + 3 об. % ТРГ, а в планетарному млині НЕРМ проведена МХ обробка двох сумішей ZrC-TiC складів (мол. %) 80ZrC-20TiC та 80TiC-20ZrC. В апараті високого тиску проведено НРНТ спікання (7,7 ГПа, 1500, 2000, 2150 °C) сумішей ZrC-TiC, які пройшли попередню МХ обробку. Виготовлені МХ та НРНТ методами зразки були досліджені XRD, SEM та EDS методами, в результаті чого показано:

1. Карбідні компоненти еквімолярної TiC-ZrC суміші показують схильність отриманих продуктів МХ обробки до їх суттєвого окиснення. При цьому наявний в шихті та реакційній зоні млина кисень сприяє поступовому розпаду карбіду цирконію ZrC з утворенням стабілізованої вуглецем кубічної модифікації оксиду цирконію c-ZrO₂, яка з часом трансформується в його моноклінну модифікацію m-ZrO₂, а карбід TiC накопичує кисень в тетраедричних порах його кристалічної ґратки з утворенням оксикарбіду Ti_xCO_y . Додаток до вихідної еквімолярної суміші TiC-ZrC біля 3 об. % порошку ТРГ (TRG) повністю перешкоджає процесу окиснення кожного з карбідів.

2. Проведений МХ синтез сумішей $80\text{ZrC}-20\text{TiC}$ та $80\text{TiC}-20\text{ZrC}$ викликає вибивання атомів металу (скоріше, іонів Ti^{4+} та Zr^{4+}) до реакційної зони млина НЕРМ з утворенням структурних дефектів в ґратках карбідів ZrC та TiC , що створює передумови для подальшого формування взаємних твердих розчинів заміщення $(\text{Zr,Ti})\text{C}$ та $(\text{Ti,Zr})\text{C}$.

3. Отримані з МХ оброблених сумішей НРНТ спечені зразки мають однорідну мікроструктуру і являють собою обмежені тверді розчини $\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x\text{C}$ та $\text{Ti}_{1-x}\text{Zr}_x\text{C}$, які розчиняють до 13 ат. % Ti та 9 ат. % Zr , відповідно, а параметри їх кристалічних ґраток дуже добре лягають на лінійну залежність графіку Вегарда.

3.3. Дослідження продуктів механохімічного синтезу сумішей TiN-VN та НРНТ спечених за їх участю композитів cBN-TiN-VN

3.3.1. Механохімічний синтез еквімолярної суміші TiN-VN в планетарному млині НЕРМ. Експериментальна робота з механохімічного синтезу суміші TiN-VN була започаткована після проведеного нами докладного рентгенівського дослідження утворення твердих розчинів в умовах НРНТ спікання РсВН кераміки системи cBN-TiN-VN-(Al) (60:17,5:17,5:5 об. %), для якої суміш TiN-VN виступала в якості зв'язки [108]. Враховуючи результати роботи [108], нижче результати дослідження процесу механохімічного синтезу суміші TiN-VN в планетарному млині для наочного порівняння подані сумісно із аналогічними результатами дослідження продуктів НРНТ синтезу композиту cBN-TiN-VN-(Al), отриманих при різних температурах спікання [108].

Результати рентгенівського фазового аналізу дифрактограм, отриманих від покровоно обробленої в планетарному млині еквімолярної суміші TiN-VN, показують, що додаткові фази при реакційній взаємодії компонентів шихти при цьому не утворюються. Але зі збільшенням часу МХ обробки рентгенографічно фіксується наявність невеликої кількості продукту абразивного намолю матеріалу реакційної зони (фази α -Fe) (Рис. 3.27).

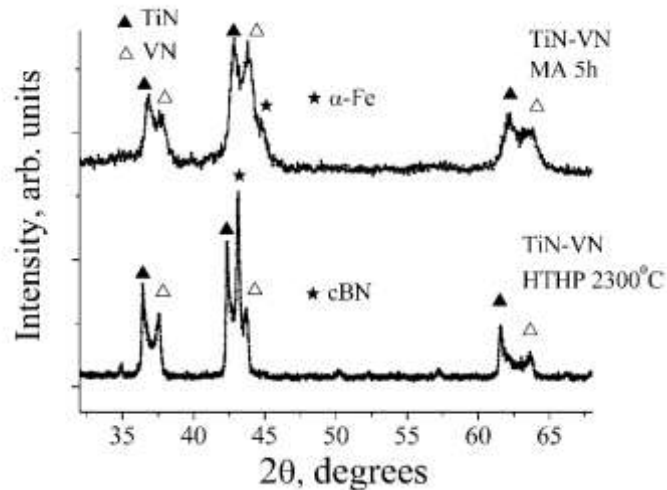


Рис. 3.27. Дифрактограми механохімічно обробленої протягом 5 годин суміші TiN-VN та НТНР спеченої при 2300 °C суміші cBN-TiN-VN

При співставленні дифрактограм досліджених тестових проб добре видно, що зі збільшенням часу МХ обробки положення піків нітридів TiN та VN дещо зсуваються назустріч один одному (Рис. 3.28а), що безперечно свідчить про варіювання параметрів їх кристалічних ґраток, розраховані значення яких подані на Рис. 3.29. Аналогічний зсув положень дифракційних відбиттів нітридів TiN та VN можна спостерігати на дифрактограмах РсВН композитів, отриманих при різних температурах НТНР спікання (Рис. 3.28b).

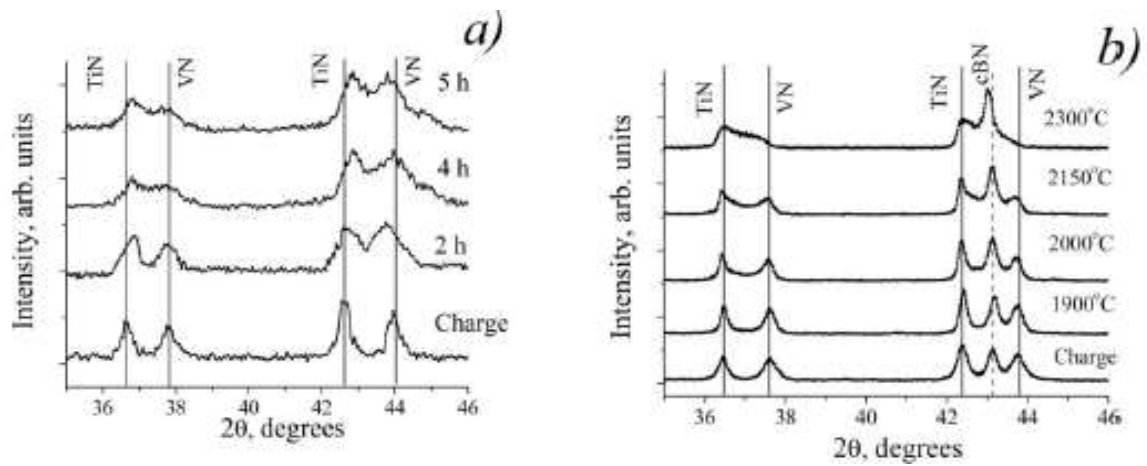


Рис. 3.28. Фрагменти дифрактограм покрово механохімічно обробленої суміші TiN-VN (a) та НРГТ спеченої при різних температурах суміші cBN-TiN-VN (b)

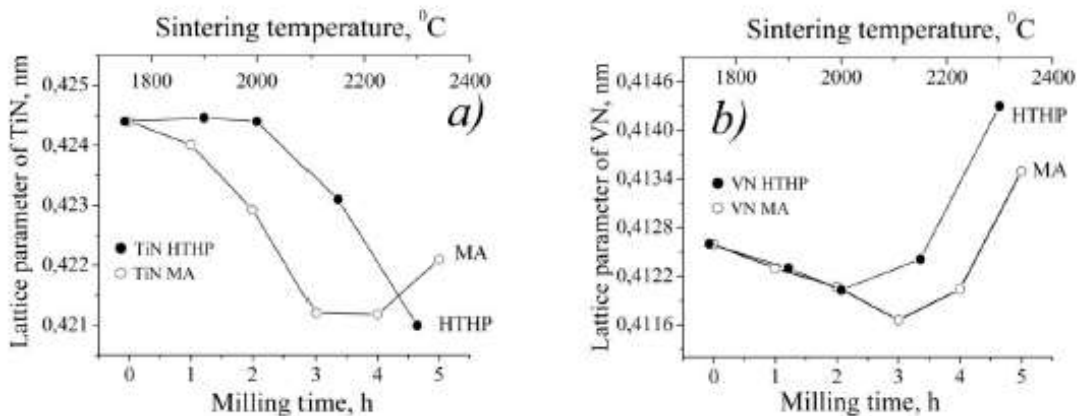


Рис. 3.29. Залежності періодів ґраток нітридів TiN (a) та VN (b) механохімічно обробленої суміші TiN-VN та в НРГТ спечених композитах cBN-TiN-VN

З'ясування причин, які викликають наявну зміну параметрів кристалічних ґраток нітридів TiN та VN в продуктах МХ синтезу (Рис. 3.29), було проведено докладним уточненням кристалічних структур цих фаз, здійснене в рамках моделі типу NaCl (просторова група Fm3m (No. 225)). В результаті проведених розрахунків було показано, що при практично повному заповненні атомами азоту позиції 4b структури типу NaCl, позиція 4a, яку в кристалічних структурах нітридів зазвичай займають атоми металів, стає в тому чи іншому ступені дефектною (фактор недостовірності R_v при розрахунках не перевищував 0,02).

Оскільки згідно отриманих результатів при сумісній МХ обробці нітридів TiN та VN позиція 4(b) їх кристалічних структур заповнена атомами азоту практично повністю, то на Рис. 3.30 представлені лише значення уточненої кількості атомів металу в позиції 4(a), а розрахований за цими даними вміст в нітридах титану або ванадію подано на Рис. 3.31. Добре видно, що збільшення тривалості МХ обробки певною мірою супроводжується суттєвим збільшенням

дефектності кристалічних ґраток цих нітридів, а, значить і зсуву складу нітридів TiN та VN в бік збільшення вмісту в них азоту.

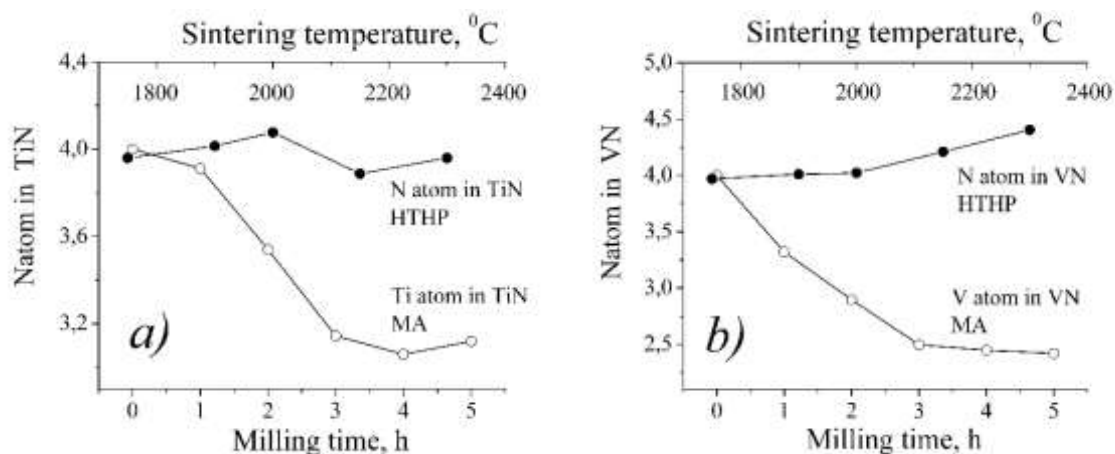


Рис. 3.30. Залежності кількості атомів титану (а) або ванадію (б) в MX оброблених нітридах TiN або VN. Кількість атомів азоту в НРНТ оброблених нітридах TiN (а) та VN (б)

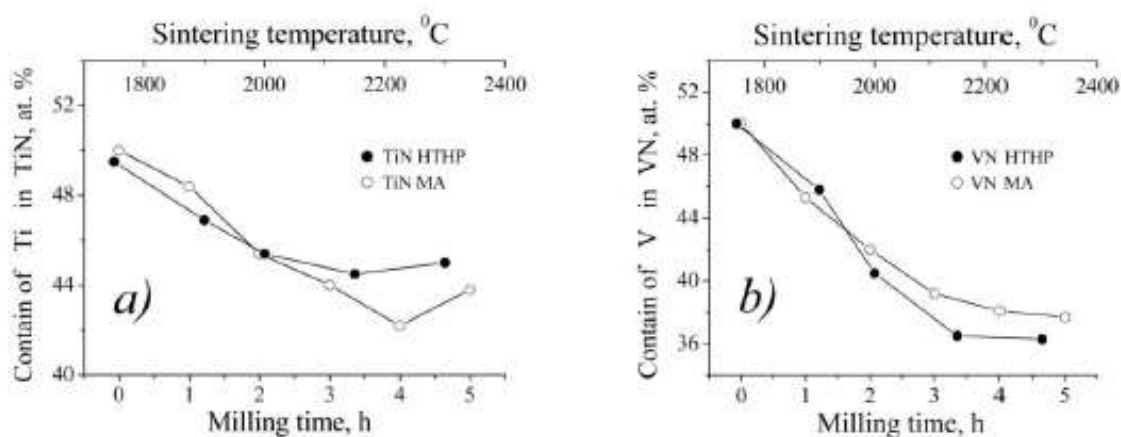


Рис. 3.31. Залежності вмісту титану (а) або ванадію (б) в нітридах TiN та VN, які існують в MX обробленій суміші TiN-VN та в НТНР спеченому композиті cBN-TiN-VN

Таким чином, результати рентгеноструктурних розрахунків показують, що основний вплив MX обробки на досліджувану суміш, полягає в суттєвому накопиченні вакансій в металевих підґратках кристалічних структур нітридів TiN та VN при практично повній зайнятості атомами підґратки азоту, як це зображено на Рис. 3.32а.

Слід також зазначити, що якщо кристалічні структури нітридів TiN та VN в процесі MX обробки накопичують певну кількість вакансій (Рис. 3.32а), то модифікація цих структур в процесі НРНТ спікання відбувається за іншим механізмом, докладно описаному нами в роботі [115]. Конкретніше, атоми азоту (переважно азоту повітря), мігруючи по композиту займають в структурах нітридів міжвузля, розміщуючись по вершинах октаєдрів, сформованих над дефектними 4(b) позиціями (Рис. 3.32b).

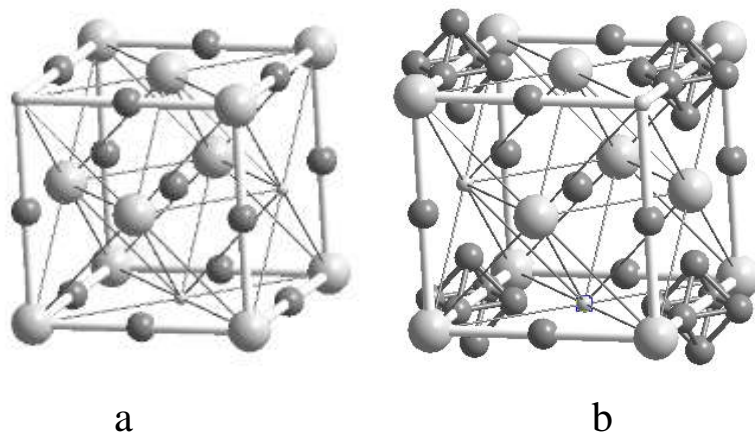


Рисунок 3.32. Розміщення атомів Ti або V (світлі великі кружки) та N (темні кружки) в структурах TiN або VN: дефектна структура типу NaCl, реалізована після MX обробки суміші TiN-VN (a); модифікована дефектна структура типу NaCl, реалізована в НРНТ спеченому композиті cBN-TiN-VN (b).

3.3.2. Загальні особливості формування твердих розчинів (Ti,V)N та (V,Ti)N. Співставлення отриманих результатів рентгеноструктурних досліджень дозволило окреслити подібні риси та визначити певні відмінності, що притаманні кристалічним структурам нітридів TiN та VN, які існують як в порошкових продуктах MX обробленої суміші TiN-VN, так і в компактних продуктах НРНТ спікання шихти cBN-TiN-VN.

Наявне збільшення долі вакансій в нітриді TiN призводить до поступового зменшення параметру його кристалічної ґратки (Рис. 3.29a). Проте, незважаючи на високу долю вакансій (Рис. 3.30b), параметр кристалічної ґратки нітриду VN при високих температурах НРНТ спікання або при тривалій його MX обробці суттєво зростає (Рис. 3.29b). Із зовнішнього вигляду фрагментів дифрактограм, отриманих від досліджених зразків (Рис. 3.28), добре видно, що належні нітридам TiN та VN відбиття при тривалості обробки більше 3 год (MX синтез) або при температурах вищих за 2000 °C (НРНТ спікання) сильно розширюються, ніби проникаючи один до одного. Беручи до уваги сукупність відмічених вище особливостей, було зроблено припущення про можливість утворення між нітридами TiN та VN при цих умовах взаємних твердих розчинів. Правильність цього припущення було перевірено та підтверджено рентгеноструктурними розрахунками дифрактограм відповідних зразків.

Таким чином, в результаті проведених рентгеноструктурних розрахунків показано, що при зазначених вище умовах MX та НРНТ синтезів нітриди TiN та VN утворюють взаємні тверді розчини $Ti_xV_{1-x}N_y$ та $V_xTi_{1-x}N_y$ із розчинністю біля 8-10 ат. % V або Ti, відповідно. При цьому саме розчинність в кристалічній ґратці нітриду VN більших за розміром атомів титану (радіус атому титану 0,140 нм, атома ванадію 0,135 нм) призводить до суттєвого збільшення параметру його кристалічної ґратки, яке навіть при наявності вакансій перевищує значення параметру ґратки VN у вихідній шихті (Рис. 3.29b).

Слід також зазначити, що отримані нами результати з утворення взаємних твердих розчинів при сумісній МХ обробці еквімолярної шихти TiN-VN корелюють з даними авторів роботи [116], які МХ синтез неперервних твердих розчинів $Ti_xV_{1-x}N_y$ здійснювали в середовищі азоту, використовуючи при цьому чисті метали (титан та ванадій) в якості вихідних компонентів шихти.

Окрім цього нами показано, що поетапна МХ обробка суміші нітридів веде до суттєвого зменшення розмірів кристалітів фаз (до 12 нм), а також до збільшення мікрореформації їх ґраток та густини дислокацій, що безумовно сприяє подальшій реакційній взаємодії між ними. В продуктах же НРНТ спікання розмірів кристалітів нітридів перевищує 50 нм.

В цілому проведене дослідження показує, що як 5 годинна МХ обробка еквімолярної суміші нітридів TiN та VN у високоенергетичному планетарному млині НЕРМ, так і її НРНТ спікання при тиску 7,7 ГПа та температурі 2000-2300 °С призводять до утворення двох взаємних твердих розчинів $Ti_xV_{1-x}N_y$ та $V_xTi_{1-x}N_y$, що містять 8-10 ат. % ванадію або титану, відповідно. Проте кристалічні структури зазначених твердих розчинів мають певні особливості. Так, металеві підґратки кристалічної структури твердих розчинів на основі VN мають більше вакансій, ніж металеві підґратки твердого розчину на основі TiN. Крім цього, НРНТ синтез на відміну від МХ синтезу впливає на металоїдну підґратку, викликаючи в кристалічних структурах цих твердих розчинів перегрупування атомів азоту.

Конкретніше, використовуючи методи класичної молекулярної динаміки (AIMD і CMD), автори роботи [133] змоделювали процеси протікання дифузії точкових міжвузельних дефектів (мігруючих атомів азоту) та вакансій ґратки на прикладі нітриду TiN. В 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 і є пари атомів азоту, які в структурах TiN та VN розміщуються по вершинах октаедрів, розташованих навколо вакансій азоту (Рис. 3.32b).

3.3.3. Висновки Детальне рентгеноструктурне дослідження продуктів еквімолярної суміші нітридів TiN та VN, підданої МХ обробці у високоенергетичному планетарному млині або НТНР спіканню при тиску 7,7 ГПа та температурі 1750-2300 °С в складі кераміки cBN-TiN-VN, дозволило виявити наступне:

1. П'ятигодинна МХ обробка або НТНР синтез при 2000-2300 °С призводять до утворення двох взаємних твердих розчинів $Ti_xV_{1-x}N_y$ та $V_xTi_{1-x}N_y$ що містять 8-10 ат. % ванадію або титану, відповідно.

2. Особливістю кристалічної структури зазначених твердих розчинів, що утворилися в процесі МХ спікання, є висока дефектність їх металевих підґраток, причому кристалічні структури твердих розчинів на основі VN мають більше вакансій, ніж металеві підґратки твердого розчину на основі TiN.

3. НТНР синтез на відміну від МХ синтезу впливає на металоїдну підґратку, викликаючи в кристалічних структурах твердих розчинів $Ti_xV_{1-x}N_y$ та

$V_xTi_{1-x}N_y$ перегрупування атомів азоту з можливим утворенням двохатомних комплексів на кшталт молекули газу N_2 .

4. Дрібнодисперсна (розмір кристалітів до 20 нм) МХ активована у високоенергетичному планетарному млині суміш прореагованих один з одним нітридів TiN та VN може бути рекомендована як ефективний наповнювач до шихти, призначеної для НТНР синтезу надтвердих матеріалів.

РОЗДІЛ 4

4. МЕХАНОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ СУМІШЕЙ ТИТАНУ З VN ТА ЇХ НРНТ СПІКАННЯ

Як було відмічено раніше (див. Розділ 1) для виготовлення хірургічного інструменту, зовнішніх та внутрішніх протезів, імплантів, тощо в основному використовують сплави так званого медичного титану марки Ti6Al4V, Ti6Al4V(ELI)). В свою чергу для виробництва титанових сплавів використовують губчастий титан (99,1-99,7 % Ti), до якого додають алюміній, ванадій та необхідні легуючі елементи. Однак, за даними авторів робіт [117,118] додавання гідриду титану TiH₂ до сумішей, призначених для виготовлення сплаву Ti6Al4V, позитивно впливає на механічні властивості виготовленого матеріалу, які, зокрема, пов'язані з ущільненням його мікроструктури та збільшенням пластичності. Так, додавання порошку TiH₂ як пороутворюючого та активного агента в процесі синтезу медичного титану Ti6Al4V зробило можливим отримати біосумісний матеріал із значенням модуля Юнга 5,8–9,5 ГПа, подібним до губчастої кістки людини, що полегшує проблему механічної невідповідності між кісткою та металічним титановим імплантатом [119]. Саме такою сировиною титану, що містить його гідрид, являється промисловий титановий порошок марки ПТ-4, який зокрема використовують для виготовлення медичних імплантів.

Оскільки, як відомо, карбід титану TiC може легко утворювати з титановою матрицею міцні міжфазні зв'язки, то в даному сенсі певний інтерес представляє також і з'ясування характеру взаємодії з титановою матрицею і нітриду ванадію VN. Для реалізації можливого утворення в продукті синтезу карбіду TiC до вихідних сумішей було додано необхідну кількість графіту. Саме тому **для дослідження було відібрано суміші наступних композицій: Ti_{ПТ-4}-VN-C та Ti-VN-C**, в яких в якості титаноміських компонент слугували порошок титану марки ПТ-4 (Ti_{ПТ-4}) або порошок лабораторного титану (Ti), а в якості вуглецевої компоненти було використано графіт (C_{Gr}).

4.1. Дослідження продуктів механохімічного синтезу суміші Ti_{ПТ-4}-VN-C та НРНТ спечених з неї компактів

4.1.1. Механохімічний синтез суміші Ti_{ПТ-4}-VN-C_{Gr} в планетарних млинах РМ та НЕРМ (Ti_{ПТ-4}=3TiH₂+2α-Ti). Результати рентгенівського дослідження свідчать, що вихідна шихта Ti_{ПТ-4}-VN-C_{Gr} містить нітрид ванадію VN, графіт C_{Gr} та порошок титану марки ПТ-4, який являє собою суміш гідриду титану TiH₂ та α-Ti в співвідношенні 3:2 (Fig. 4.1). Зі збільшенням тривалості МХ обробки фазовий склад суміші поступово змінюється, а саме, відбиття графіту C_{Gr}, гідриду титану TiH₂ та α-Ti зникають, проте після 8 год МХ витримки на дифрактограмах тестових зразків з'являються нові відбиття, інтенсивність

яких поступово збільшується (на Fig. 4.1 ці відбиття марковані як червоні зірки). Слід також зазначити, що в тестових зразках, які пройшли тривалу МХ обробку в млині РМ, зафіксовано присутність оксиду ZrO_2 —матеріалу реакційної зони планетарного млина.

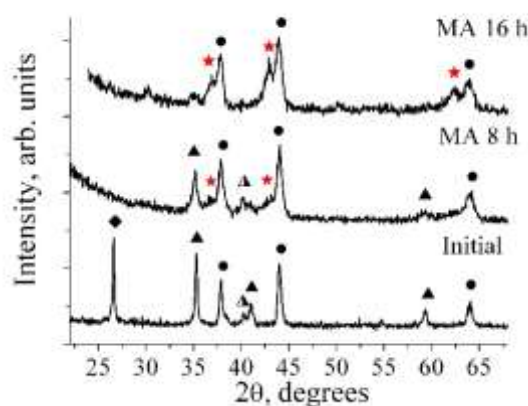


Рис. 4.1. Фрагменти дифрактограмм вихідної суміші $Ti_{PT-4}-VN-C$ та суміші після її обробки в планетарному млині РМ. Відбиття фаз позначено: VN як ●, TiH_2 як ▲, α -Ti як ▲, C_{Gr} як ◆ та $(Ti,V)(C,N)$ як ★

Проведені розрахунки показують, що основні фазові складові тестових зразків VN та TiH_2 в процесі механохімічної обробки зазнають певних структурних змін. Перш за все це стосується варіацій параметрів кристалічних ґраток цих фаз (Рис. 4.2).

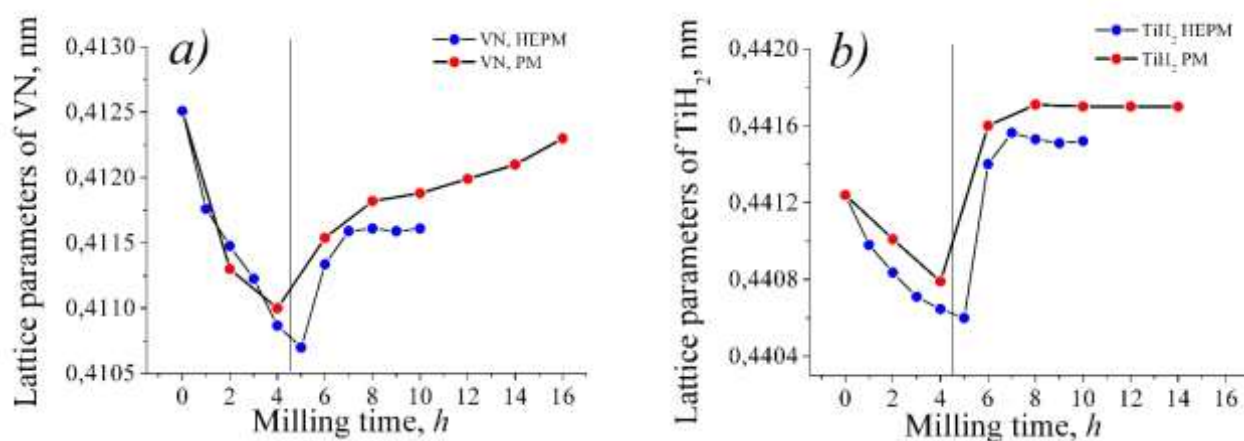


Рис. 4.2. Залежності параметрів ґраток VN (a) та TiH_2 (b), які присутні в суміші $Ti_{PT-4}-VN-C_{Gr}$ після її обробки в планетарному млині РМ або в планетарному млині HEPM.

Окрім цього за даними рентгеноструктурного аналізу встановлено, що на початку процесу МХ обробки шихти (до 4 год) кристалічна структура нітриду ванадію VN поступово накопичує вакансії в позиції, яку займають атоми

ванадію, які після цього поступово заповнюються. Характер зміни повної кількості наявних атомних вакансій на гратку VN ілюструє Рис. 4.3а.

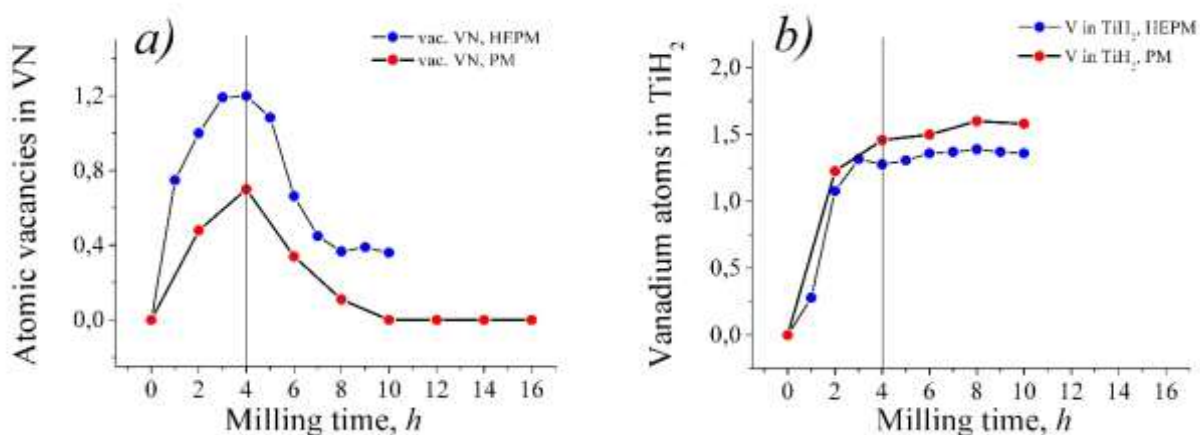


Рис. 4.3. Залежності атомних вакансій в VN (а) та додаткових атомів ванадію в TiH_2 , які наявні в фазах суміші $\text{Ti}_{\text{PT-4}}\text{-VN-C}_{\text{Gr}}$ після її обробки в планетарному млині РМ або в планетарному млині НЕРМ.

Кристалічна структура гідриду TiH_2 зазнає більш складні перетворення. Так, якщо на початку МХ синтезу ця фаза ще зберігає кубічну структуру типу CaF_2 , то вже після 2 годин обробки вона внутрішньо деформується та описується вже в рамках ромбоєдричної моделі. Зовнішня деформація при цьому практично відсутня, завдяки чому параметри ґратки TiH_2 можна приводити в кубічній сингонії (Рис. 4.2б). Саме тому в роботі параметри ґратки TiH_2 наводитимуться в кубічному аспекті.

Більш конкретно, згідно з проведеними розрахунками, вже на початку процесу МХ обробки половина тетраєдричних пор гідриду TiH_2 поступово втрачає водень та заповнюється вуглецем, а інша половина тетраєдричних пор, витісняючи водень, частково заповнюється атомами ванадію, завдяки чому ці пори дещо деформуються. Характер накопичення в структурі гідриду TiH_2 атомів ванадію та вуглецю ілюструють Рис. 4.3б та Рис. 4.4.

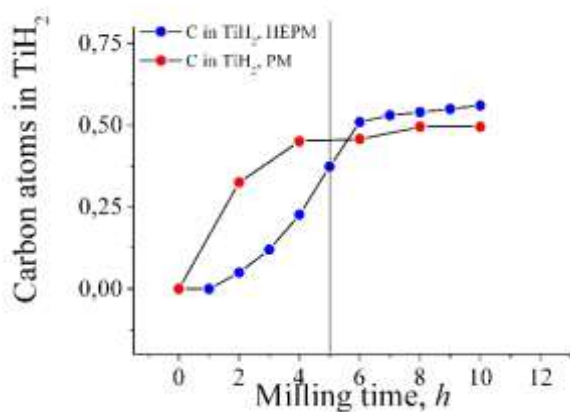


Рис. 4.4. Залежність кількості атомів вуглецю, які наявні в фазі TiH_2 після обробки суміші $\text{Ti}_{\text{PT-4}}\text{-VN-C}_{\text{Gr}}$ в планетарному млині РМ або в планетарному млині НЕРМ.

Зважаючи на отримані результати структурних розрахунків, процеси утворення вакансій в структурі нітриду VN та процеси накопичення додаткових атомів ванадію та вуглецю в структурі гідриду TiH_2 після 4 годин МХ обробки поступово стабілізуються (Рис. 4.3, 4.4). Після цього за даними фазового аналізу гідрид TiH_2 та α -Ti в продуктах синтезу, отриманих в планетарному млині РМ, поступово зникають, а натомість зароджується нова фаза, дифракційні відбиття якої добре індексуються в кубічній ґратці з параметром $a = 0,4220$ нм (на Рис. 4.1 ця фаза помічена як ★).

З метою визначення елементного складу фаз, присутніх в суміші $Ti_{PT-4}-VN-C$, обробленої в планетарному млині РМ протягом 16 год, було проведено її дослідження методом електронної мікроскопії. Отримане SEM зображення цього порошку показує, що він являє собою суміш великої кількості дрібних зерен (розміром 1-2 мкм) із включенням окремих великих зерен (до 25 мкм) (Рис. 4.6). За даними XRD досліджень розмір блоків когерентного розсіювання при цьому складає ~ 20 нм).

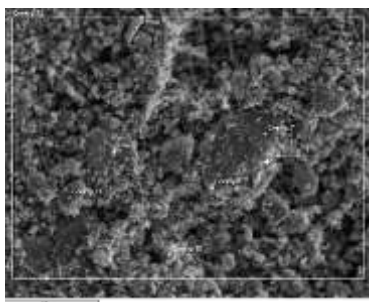


Фото. 4.1. SEM зображення (х 3000) механохімічно обробленої (16 годин) в планетарному млині РМ суміші: $Ti_{PT-4}-VN-C_{Gr}$

За даними EDS аналізу додаткова фаза, яка існує в МХ обробленої в планетарному млині РМ суміші $Ti_{PT-4}-VN-C_{Gr}$ (на Рис. 4.1. вона помічена як ★), являє собою майже еквіатомний твердий розчин $(Ti,V)(C,N)$.

Таким чином, очікуваний карбід TiC в умовах проведеного МХ синтезу не утворюється, проте додатково до α -Ti продукти синтезу містять тверді розчини, а саме, $\sim TiV_{0.33}H_{0.66}C_{0.22}$ на базі TiH_2 та $\sim V_{0.67}Ti_{0.33}N_{0.93}$ на базі VN.

3.1.2. НРНТ спікання суміші $Ti_{PT-4}-VN-C_{Gr}$, підданої механохімічній обробці в планетарному млині НЕРМ. Згідно з результатами рентгенівської дифракції, компактні зразки, отримані методом НРНТ спікання цієї суміші є однофазними та містять тверді розчини зі структурою типу NaCl та параметрами решітки, значно більшими, ніж у твердих розчинів $(V,Ti)N$, що існують у порошкових сумішах (Рис. 4.1, Таблиця 4.1).

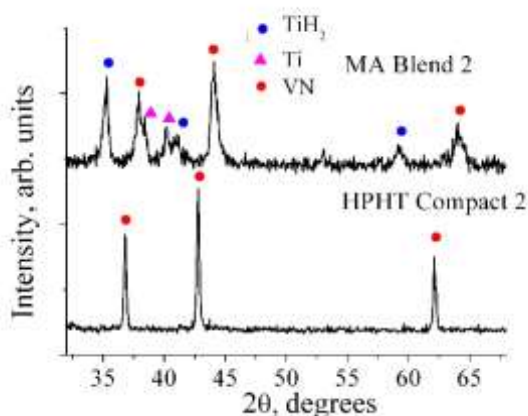


Рис. 4.4. Фрагменти дифрактограм МХ обробленої в планетарному млині НЕРМ суміші: $Ti_{PT-4}-VN-C_{Gr}$ та отриманого з неї НРНТ спеченого компакту.

Таблиця 4.1. Характеристика фаз зі структурою типу NaCl, які існують в продуктах МХ обробки суміші $Ti_{PT-4}-VN-C_{Gr}$ та продуктах її НРНТ спікання (7.7 ГПа, 2150 °С)

Зразок ¹⁾	Обробка	Формула	Параметр гратки, нм	Склад фази, ат. % (EDS)			
				V	Ti	N	C
Blend 1	МХ в РМ	$V_{0,67}Ti_{0,33}N_{0,88} + V_{0,50}Ti_{0,50}N_{0,51}C_{0,49}$	0.4118(2) 0.4220(2)	35.5 ~25	17.8 ~25	46.7 ~25	- ~25
Blend 2	МХ в НЕРМ	$V_{0,64}Ti_{0,36}N_{0,92}$	0.4116(2)	33.5	18.5	48.0	-
Compact 2	НРНТ	$V_{0,50}Ti_{0,50}N_{0,51}C_{0,49}$	0.4217(1)	25.0	25.0	25.5	24,5

¹⁾ Позначення: сумішей, МХ оброблена в РМ суміш, позначена як Blend 1, а суміш, оброблена в НЕРМ, позначена як Blend 2. Наступному спіканню була піддана суміш Blend 2 (отримано Compact 2).

Компактний зразок Compact 2, отриманий НРНТ спіканням (7,7 ГПа та 2150 °С) попередньо механохімічно обробленої суміші $Ti_{PT-4}-VN-C_{Gr}$ (Blend 2), було досліджено методом електронної мікроскопії. Отримане при цьому SEM зображення (Фото 4.2) показує, що мікроструктура отриманого компакту мозаїчна і складається з зерен основної фази, яка являє собою багатокомпонентний твердий розчин на основі нітриду VN (Рис. 4.4). Слід також зазначити, що склад цього твердого розчину дещо варіюється, а усереднений за даними EDS склад наведено в Таблиці 4.1, з якої добре видно, що для зразка Compact 2 він дуже близький до еквіатомного.

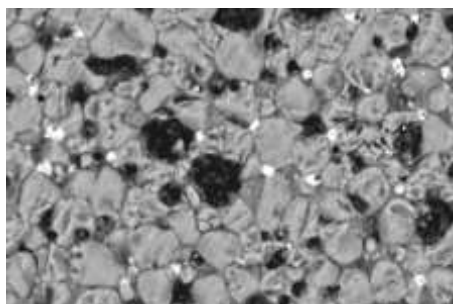


Фото. 4.2. SEM зображення (х 3000) зразка, отриманого НРНТ спіканням попередньо МХ обробленої в планетарному млині НЕРМ суміші: $Ti_{PT-4}-VN-C_{Gr}$

Досліджений зразок Compact 2 також містить окремі домішки графіту (чорні островки), а також домішки заліза, які є продуктом намолю матеріалу млина (світлі вclusions). Окрім цього, по границях зерен основної фази утворюються оксиди. Враховуючи результати XRD та EDS досліджень, таким оксидом має бути оксид $V_2Ti_3O_9$.

Раманівські спектри комбінаційного розсіювання, отримані з МХ обробленої суміші $Ti_{PT-4}-VN-C_{Gr}$ (Blend 2) та зі спеченого НРНТ методом продукту (Compact 2), показані на Рис. 4.5. Візуальне порівняння показує, що спектри механохімічно обробленого порошку $Ti_{PT-4}-VN-C_{Gr}$ (Blend 2) та спеченого методом НРНТ композиту (Compact 2) загалом подібні та мають чітко виражені сигнали комбінаційного розсіювання (рис. 4.5). Ідентифікація наявних піків, яка була виконана з використанням даних з посилань [120-122], вказує на наступне. По-перше, зерна порошку $Ti_{PT-4}-VN-C_{Gr}$ (Blend 2) покриті оболонкою з оксиду TiO_2 (у формі рутилу та анатазу), а також наночастинками VN

(найімовірніше, частинками твердого розчину (V,Ti)N). По-друге, поверхня зразка Compact 2 крім оксиду TiO_2 , також містить оксид VO_2 (ідентифікований за допомогою XRD як $\text{V}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$). Водночас нітрид ванадію на поверхні зразка Compact 2 відсутній (рис. 4.5). Це вказує на те, що НРНТ спікання супроводжується окисненням VN, що збільшує частку оксидів та викликає перерозподіл інтенсивностей комбінаційного розсіювання при 395 та 608 cm^{-1} . Слід також зазначити, що вищезгадані оксиди титану та ванадію існують у нанокристалічному або аморфному стані, про що свідчать чітко виражене гало в областях спектрів їх комбінаційного розсіювання (рис. 4.5).

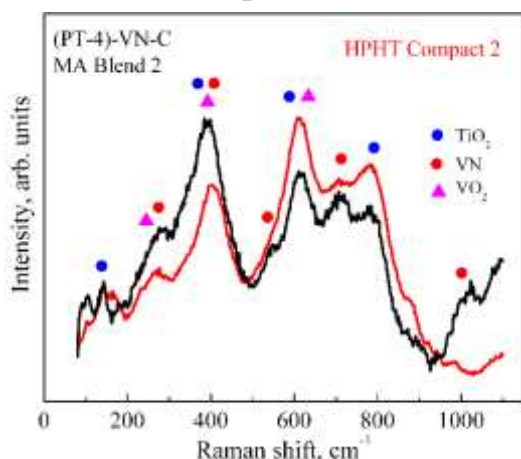


Рис. 4.5. Раманівські спектри при кімнатній температурі для механохімічно обробленої суміші $\text{TiPT-4-VN-C}_{\text{Gr}}$ (Blend 2) (чорна лінія) та для зразка Compact 2, отриманого шляхом її спікання НРНТ (червона лінія)

4.1.3. Вимірювання мікротвердості продуктів НРНТ спікання механохімічно обробленої суміші $\text{TiPT-4-VN-C}_{\text{Gr}}$. Результати вимірювання мікротвердості НРНТ спеченого компакту Compact 2 наведені на Рис. 4.6 у вигляді гістограми розподілу експериментальних даних, які були оброблені за допомогою методу математичної статистики з використанням функції нормального розподілу Гауса (чорна лінія) та асиметричного розподілу Kernel Smooth (червона лінія). (Для зручності порівняння результатів отримані залежності на Рис. 4.6 наведені в однаковій шкалі по осі абсцис).

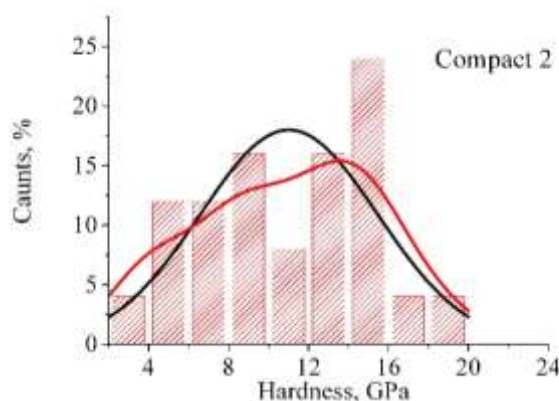


Рис. 4.6. Гістограми розподілу даних вимірювання мікротвердості дослідженого зразку Compact 2, отриманого НРНТ спіканням попередньо МХ обробленої в планетарному млині НЕРМ суміші: $\text{TiPT-4-VN-C}_{\text{Gr}}$. Огинаючі криві нормального розподілу Гауса (чорна лінія) та розподілу Kernel Smooth (червона лінія).

З Рис. 4.6 добре видно, що отриманим експериментальним даним притаманний саме асиметричний розподіл, обумовлений як варіюванням складу основної фази (твердого розчину на основі VN), так і наявністю фаз-домішок C_{Gr} , $\alpha\text{-Fe}$ та $V_2Ti_3O_9$ (сумарно до 8 ваг. %).

Отримане в результаті обробки експериментальних гістограм значення мікротвердості еквімолярного твердого розчину $(Ti,V)(C,N)$, синтезованого методом НРНТ спікання МХ обробленої в планетарному млині НЕРМ суміші $Ti_{PT-4}\text{-VN-}C_{Gr}$, складає 11(4) ГПа.

4.2. Дослідження продуктів механохімічного синтезу сумішей $Ti\text{-VN-C}$ та НРНТ спечених з неї компактів

4.2.1. Механохімічний синтез суміші $Ti\text{-VN-C}$ в планетарному млині НЕРМ. В даному експерименті було досліджено три суміші, в яких в якості титану виступав порошок лабораторного титану, а в якості вуглецевої компоненти виступали вуглецеві нанотрубки (CNT) або/та графіт (C_{Gr}). Результати рентгенівського дослідження вказують, що усі вихідні суміші містять титан та нітрид ванадію. Щодо вуглецевої складової, то в сумішах $Ti\text{-VN-}C_{Gr}$ та $Ti\text{-CNT-(CNT+C}_{Gr})$ виявлено вуглець у вигляді графіту, а нанотрубки CNT у вихідній суміші $Ti\text{-VN-CNT}$ рентгенографічно не фіксуються, проте вже 1 годинна механохімічна обробка веде до їх перетворення у графіт (Рис. 4.7).

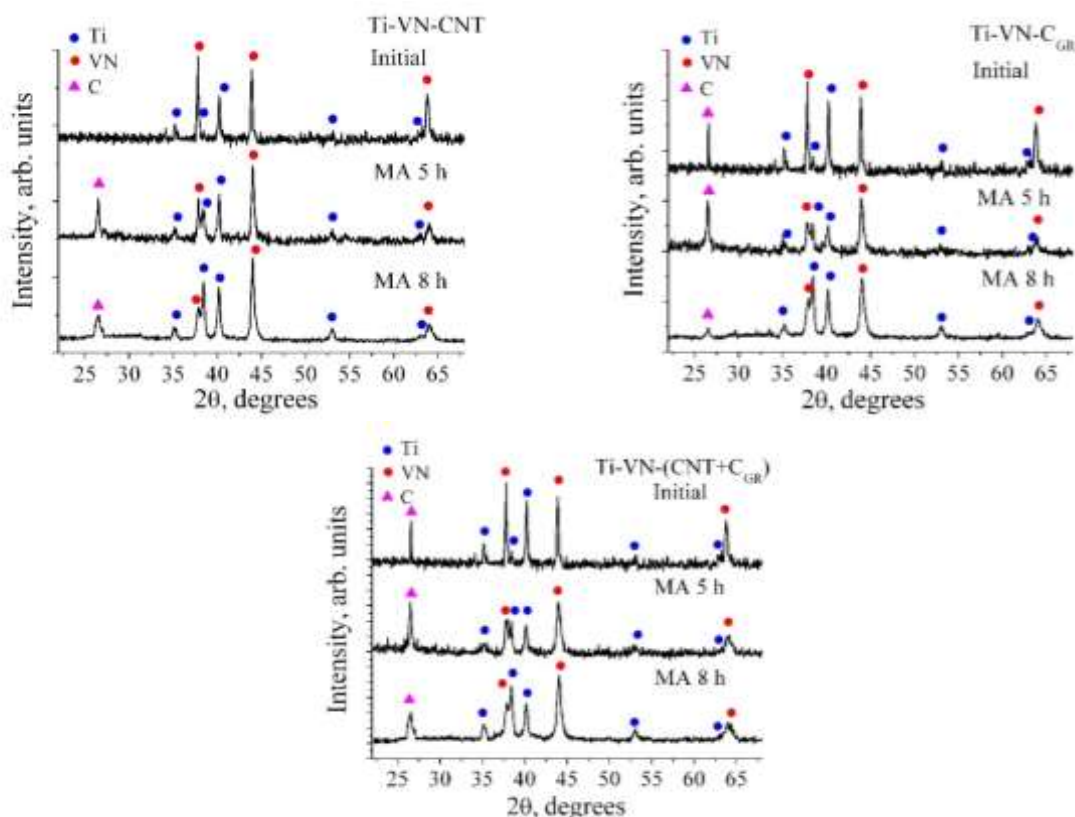


Рис. 4.7. Дифракційні картини від сумішей $Ti\text{-VN-CNT}$ (Blend 1), $Ti\text{-CNT-}C_{Gr}$ (Blend 2) та $Ti\text{-CNT-(CNT+C}_{Gr})$ (Blend 3) у вихідному стані та після механохімічної (МА) обробки протягом 5 та 8 годин.

Результати якісного фазового аналізу показують, що параметри ґраток α -Ti та VN із збільшенням часу МХ обробки суттєво змінюються (Рис. 4.8).

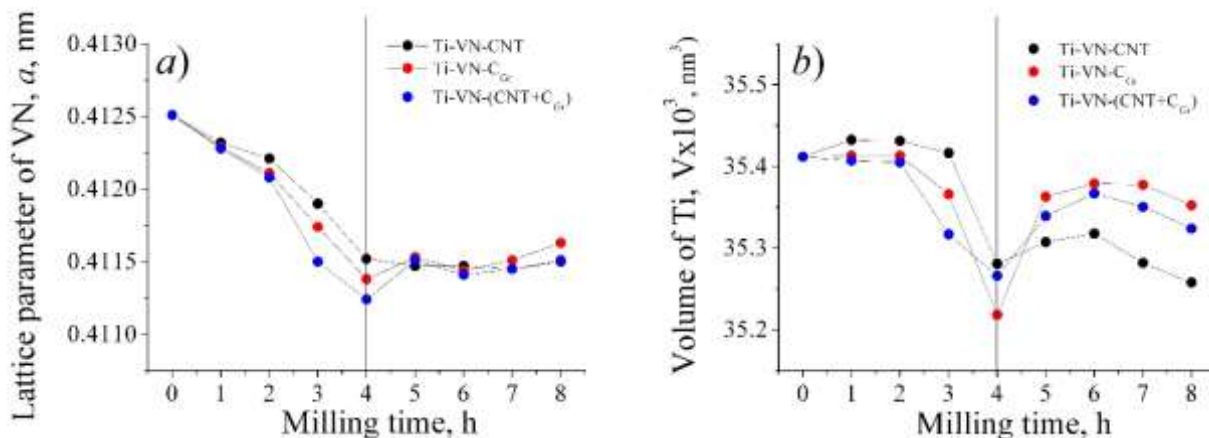


Рис. 4.8. Залежності параметрів ґратки нітриду ванадію VN (a) та об'єму ґратки титану Ti (b) від часу обробки сумішей в планетарному млині.

Візуальне співставлення отриманих дифрактограм вказує на суттєвий перерозподіл з часом МХ обробки інтенсивностей відбиттів VN та Ti фаз (Рис. 4.7), розміри кристалічних ґраток яких при цьому суттєво змінюються (Рис. 4.8). Зважаючи на ці обставини було проведено уточнення кристалічних структур VN та Ti фаз, які існують в кожній із тестових проб, відібраних після годинної обробки в планетарному млині.

Уточнення кристалічної структури нітриду VN проведено в рамках структури типу NaCl з розміщенням атомів, описаному раніше при дослідженні МХ оброблених сумішей (TiC-VN) (див. Розділ 3.1). Значення кількості вакансій накопичених в нітриді VN, отримані в результаті структурних розрахунків, проведених за цією моделлю, подано на Рис. 4.9.

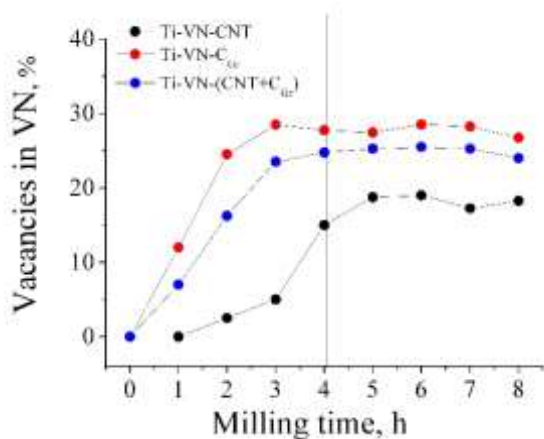


Рис. 4.9. Залежності кількості вакансій в позиції 4(a) кристалічної структури нітриду ванадію VN від часу обробки сумішей в планетарному млині.

Проведені розрахунки з уточнення кристалічної структури свідчать, що титан у відібраних пробах суттєво текстується в напрямку [001], що впливає

на перерозподіл інтенсивностей його відбиттів (Рис. 4.7), а також перешкоджає отриманню коректних результатів з уточнення структурних параметрів. Проте зважаючи на суттєве зменшення об'єму ґратки титану (Рис. 4.8), можна стверджувати, що на початку МХ синтезу (до 4 год обробки) в структурі титану, як і в структурі нітриду ванадію VN, відбувається накопичення вакансій.

Характер зміни параметрів (об'єму) ґраток VN та Ti після 4 годин обробки досліджуваних сумішей в планетарному млині (Рис. 4.8) можна зв'язати із поступовим заповненням вакансій, які утворилися раніше, атомами протилежного сорту. Тобто, після 4 годин обробки, вочевидь, на базі VN та Ti відбувається утворення твердих розчинів. На жаль, близькість функцій атомного розсіювання ванадію та титану, а також наявність текстури та вакансій у α -Ti не дає змогу коректно визначити склад отриманих твердих розчинів (V,Ti)N та (Ti,V) методом рентгеноструктурного аналізу. Тому для з'ясування цього факту було залучено метод електронної мікроскопії.

Отримані SEM зображення вказують, що фінальні продукти МХ синтезу являють собою суміші крупних конгломератів зерен (розмір до 100 μm), які перемешовуються розсипом дрібних зерен (Фото 4.3). Сукупність результатів EDS аналізу, отриманих з різних областей зразків, показує наявність в кожній з досліджених сумішей зерен двох типів, а саме, областей з більшим вмістом титану або вмістом ванадію, які цілком природно можна віднести до твердих розчинів (Ti,V) та (V,Ti)N. Усереднені по декількох областях значення вмісту в цих фазах титану та ванадію наведені в Таблиці 4.2.

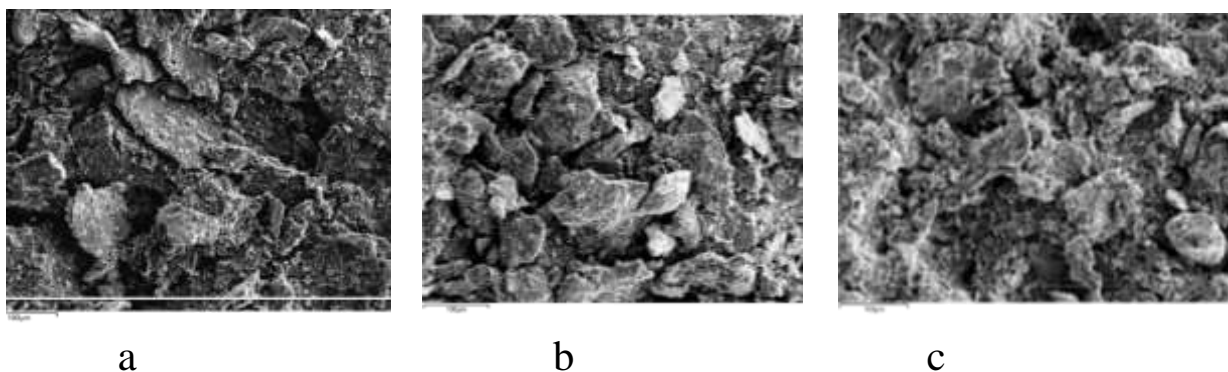


Фото 4.3. SEM зображення (x3000) фінальних продуктів МХ синтезу порошків сумішей Ti-VN-CNT (Blend 1), Ti-CNT-C_{GR} (Blend 2) та Ti-CNT-(CNT+C_{GR}) (Blend 3)

Отримані дані EDS аналізу зі складу твердих розчинів (Ti,V) та (V,Ti)N були графічно співставлені із даними XRD про параметри їх кристалічних ґраток (Таблиця 4.2). Добре видно, що така кореляція існує, а саме, між складом та наявними параметрами (об'ємом) ґратки спостерігається лінійна залежність (Рис. 4.10).

Table 4.2. Вміст титану та ванадію в твердих розчинах на основі α -Ti та VN, які існують в фінальних продуктах механохімічної обробки досліджуваних сумішей в планетарному млині, а також lattice strain цих фаз.

Суміш	Твердий розчин (Ti,V)				Твердий розчин (V,Ti)N			
	Склад ¹⁾ , at. %		$V \cdot 10^3$, nm ³	$\Delta d/d$, %	Склад ¹⁾ , at. %		a, nm	$\Delta d/d$, %
	Ti	V			V	Ti		
Вихідна	100	0	35.4119	0	100	0	0.41251	0
Ti-VN-CNT	55	45	35.2580	0.18(2)	72	23	0.41151	0
Ti-VN-C _{GR}	80	20	35.3525	0.22(1)	60	40	0.4112	0
Ti-VN-(CNT+C _{GR})	85	15	35.3505	0.21(3)	75	25	0.41151	0

¹⁾ Вказано співвідношення в твердому розчині ванадію та титану

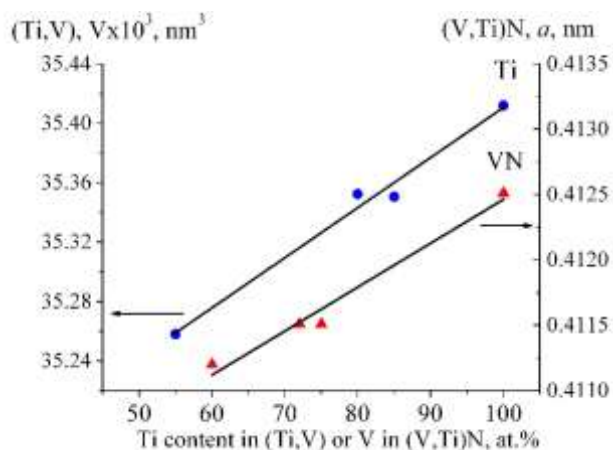


Fig. 4.10. Кореляція складу (EDS) та параметрів (об'єму) ґратки (XRD) твердих розчинів (Ti,V) (помічено як сині кола) та (V,Ti)N (помічено як червоні трикутники), які утворюються в результаті 8 годинної механохімічної обробки сумішей Ti-VN-CNT, Ti-VN-C_{GR} та Ti-VN-(CNT+C_{GR}) в планетарному млині НЕРМ.

Представлені вище результати XRD досліджень вказують, що кінцеві продукти механохімічної обробки кожної з досліджених сумішей Ti-VN-CNT, Ti-VN-C_{GR} та Ti-VN-(CNT+C_{GR}) однакові за фазовим складом та містять тверді розчини на основі α -Ti та VN, а також вуглець у формі графіту. Проте для вивчення особливостей будови сумішей, сформованих за участю вуглецю в формі CNT або в формі графіту, було проведено дослідження фінальних продуктів MX оброблених сумішей Ti-VN-CNT та Ti-VN-C_{GR} методом раманівської спектроскопії (Рис. 4.11).

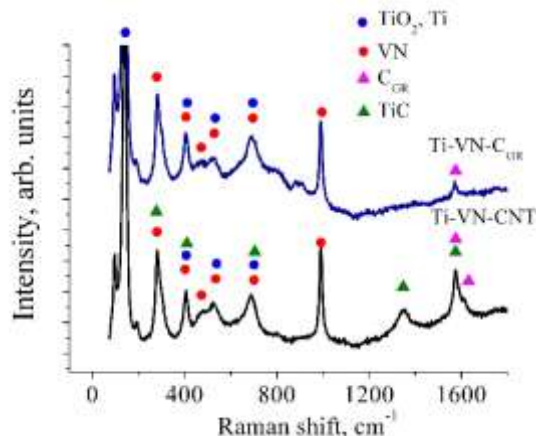


Рис. 4.11. Раманівські спектри при кімнатній температурі суміші Ti-VN-CNT (чорна лінія) та суміші Ti-VN-CGR (блакитна лінія), які пройшли попередню МХ обробку

Візуальне порівняння отриманих результатів свідчить, що раманівські спектри від порошків механохімічно оброблених сумішей Ti-VN-CNT та Ti-VN-CGR в цілому подібні, а Raman signals на обох спектрах чітко виражені (Рис. 4.11). Ідентифікація загальних для обох Raman spectrum піків була проведена з використанням даних авторів робіт [120,121] (Таблиця 4.3). В результаті показано, що присутні на них найбільш інтенсивні та чіткі відбиття відносяться до спектру оксиду TiO₂ (в формі рутилу та анатазу). При цьому, оскільки металічний титан спектрів комбінаційного розсіювання не має, то можна вважати, що наявні на Рис. 4.11 спектри оксиду TiO₂ опосередковано відносяться і до титану (твердому розчину (Ti,V)), зерна якого в обох порошках покриті тонкою оксидною оболонкою, яка методом XRD не фіксується. Інша частина загальних відбиттів Raman spectrum порошків Ti-VN-CNT та Ti-VN-CGR відноситься до частинок VN, а скоріше до частинок твердого розчину (V,Ti)N, оскільки положення певних індивідуальних відбиттів цієї фази зсунуті в бік менших енергій.

Таблиця 4.3. Ідентифікування раманівських спектрів Ti-VN CNT (Blend 1) та Ti-VN-CGR (Blend 2) сумішей

Ti-VN- CNT Blend 1	Φa3a				Ti-VN-C _{GR} Blend 2	Φa3a		
	VN	TiO ₂ /Ti	C _{GR}	TiC		VN	TiO ₂ /Ti	C _{GR}
Raman shift, cm ⁻¹								
Experiment	[121]	[120]	[124]	[123]	Experiment	[121]	[120]	[124]
140	-	144	-		140	-	144	-
280	283	-	-	260	285	283	-	-
397	408	394	-	420	414	408	394	-
465	490	-	-	-	465	490	-	-
526	526	516	-		521	526	516	-
689	669	638	-	605	695	669	638	-
986	991	-	-	-	992	991	-	-
1351	-	-	-	1350	-	-	-	-
1575	-	-	1580	1570	1564	-	-	1580
1620	-	-	1620	-	-			

Окрім описаних вище відбиттів для TiO_2 та VN фаз Raman spectrum порошку Ti-VN-CNT в області енергій вище 1000 cm^{-1} містить індивідуальні відбиття (Рис. 4.11), які на Raman spectrum порошку Ti-VN- C_{GR} відсутні. Ідентифікацію зазначених відбиттів проведено з використанням даних авторів роботи [123], які досліджували Raman spectrum для підданих механохімічній обробці сумішей титану та графіту, результатом якої стало утворення карбіду TiC. Таким чином, слід вважати, що в умовах проведеного нами механохімічного синтезу взаємодія титану та CNT веде до утворення карбіду TiC, який вочевидь поряд із TiO_2 створює тонку оболонку на поверхні зерен титану. Загалом утворення карбіду TiC при механохімічній обробці суміші титану з CNT проходить значно легше, ніж у суміші з графітом. Так, автори роботи [126] синтезували TiC після 41 г механохімічної обробки суміші Ti- C_{GR} , в той час як нами TiC було синтезовано вже після 5 г обробки суміші Ti-CNT в планетарному млині [104].

Сукупність результатів XRD, SEM та EDS аналізів показує, що для подальшого спікання підготовлені механохімічно активовані суміші, які містять дещо різні за складом тверді розчини (Ti,V) та (V,Ti)N зі значною долею структурних вакансій, а також вуглець в формі графіту. Показано також, що за даними раманівської спектроскопії суміші, що містять CNT або графіт мають певні відмінності.

4.2.2. НРHT спікання сумішей Ti-VN-C, підданих механохімічній обробці. Суміші Ti-VN-CNT, Ti-VN- C_{GR} та Ti-VN-(CNT+ C_{GR}), які пройшли 8 годинну механохімічну обробку в планетарному млині НЕРМ, були поміщені в контейнер з AlN та піддані спіканню при високому тиску (7.7 ГПа, $2150\text{ }^{\circ}\text{C}$). Дифрактограми, отримані для виготовлених таким чином компактів (Рис. 4.12), добре індексуються в кубічній ґратці з наведеними в Таблиці 4.4 параметрами.

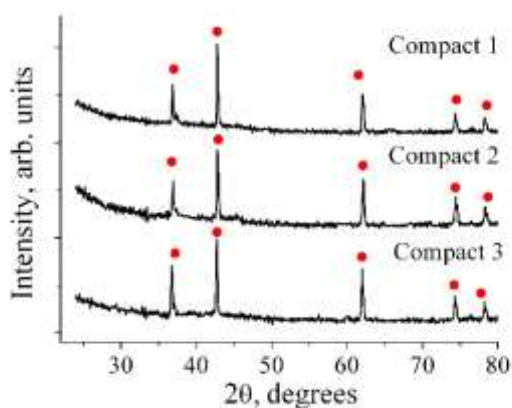


Рис. 4.12. Дифрактограми від НРHT спечених сумішей Ti-VN-CNT (Compact 1), Ti-VN- C_{GR} (Compact 2) та Ti-VN-(CNT+ C_{GR}) (Compact 3), які пройшли попередню 8 годинну механохімічну обробку в планетарному млині. Відбиття твердого розчину $(\text{Ti,V})(\text{C,N})$ відмічені як червоні кола.

Таблиця 4.4. Склад синтезованих твердих розчинів (Ti,V)(C,N), які існують в НРНТ спечених сумішей Ti-VN-C, що пройшли попередню 8 годинну механохімічну обробку в планетарному млині.

Зразок	MX оброблена суміш	Склад ¹⁾ (Ti,V)(C,N), ат. %					Параметри гратки, нм
		EDS		XRD			
		Ti	V	C	N	+N	
Compact 1	Ti-VN-CNT	28	22	25	25	10	0.42320(2)
Compact 2	Ti-VN-C _{GR}	25	25	25	25	8	0.42301(3)
Compact 3	Ti-VN-(CNT+C _{GR})	26	24	25	25	5	0.42248(3)

¹⁾ Вміст титану та ванадію в твердих розчинах визначено за даними EDS аналізу, а вміст вуглецю та азоту визначено в результаті уточнення їх кристалічної структури

SEM зображення компактів, отриманих НРНТ спіканням МХ оброблених сумішей Ti-VN-C (Фото 4.4), виявляють мікроструктуру, яка складається з розділених порожнинами зерен. На жаль, така мікроструктура є результатом використання захисної оболонки з AlN, яка перешкоджала насиченню зони спікання додатковим вуглецем з комірки високого тиску.

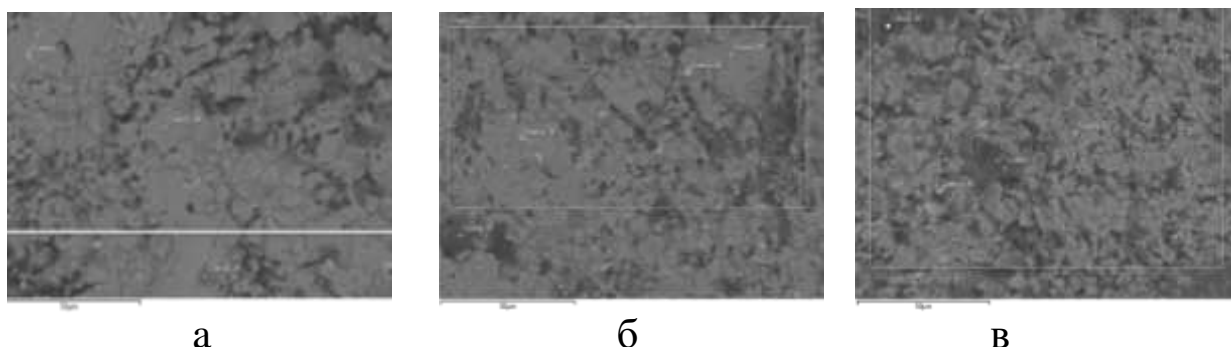


Фото 4.4. SEM зображення (x3000) продуктів НРНТ спікання порошків сумішей Ti-VN-CNT (Compact 1) (а), Ti-VN-C_{GR} (Compact 2) (б) та Ti-VN-(CNT+C_{GR}) (Compact 3) (в), які пройшли попередню МХ обробку.

Дані EDS аналізу показують, що зерна, які формують мікроструктуру зразків, за титаном та ванадієм мають близький склад, усереднені значення якого наведені в Таблиці 4.4 та використані при розрахунку кристалічної структури кожного твердого розчину (Ti,V)(C,N), що утворився в процесі НРНТ спікання.

Уточнення кристалічної структури (Ti,V)(C,N), яке було проведено в рамках структури типу NaCl, призвело до хорошої відповідності між розрахованими та експериментальними значеннями інтенсивностей відбиттів дифрактограм. Проте, при розрахунках також враховували результати нашої попередньої роботи [115] про пересичення в процесі НРНТ спікання нітридних фаз азотом повітря. В результаті структурних розрахунків було показано, що попарно титан та ванадій, вуглець та азот повністю займають притаманні їм позиції, а також була розрахована кількість додаткового азоту (+N), зануреного в міжвузля структур (Таблиця 4.4).

4.2.3. Загальні особливості формування твердих розчинів (Ti,V)(C,N) в системах Ti-VN-CNT, Ti-VN-C_{GR} та Ti-VN-(CNT+C_{GR}). В ході виконання даної роботи було здійснено синтез багатокомпонентних твердих розчинів (Ti,V)(C,N) при використанні в якості вихідної шихти однієї з трьох сумішей, що містять порошки титану Ti, нітриду ванадію VN та вуглець у вигляді вуглецевих нанотрубок CNT або/та графіту C_{GR}. Синтез здійснювали при застосуванні двостадійної схеми.

Перший етап синтезу полягав у 8 годинній механохімічній обробці еквімолярних сумішей Ti-VN-CNT, Ti-VN-C_{GR} та Ti-VN-(CNT+C_{GR}) у високоенергетичному планетарному млині НЕРМ. З метою вивчення особливостей цього процесу після кожної години механохімічної обробки відбиралися тестові проби, які докладно досліджувалися сукупністю XRD методів та частково методами SEM та EDS. Аналіз отриманих при цьому результатів показав двостадійність процесу механохімічного синтезу та дозволив виявити загальний характер та певні особливості кінетики характеру взаємодії компонентів кожної суміші. Конкретніше:

1. На початку механохімічного синтезу (на його першій стадії, до 4 год обробки) в результаті прикладеного ударного навантаження частина атомів ванадію та титану залишають свої гратки з формуванням в зоні реакції млина окремих кластерів цих металів. Цей процес супроводжується накопиченням вакансій (Рис. 4.9) та викликає зменшення параметрів ґраток VN та α -Ti (Рис. 4.8). Судячи з отриманих результатів, в присутності CNT процес утворення вакансій в нітриді VN відбувається більш «м'яко», а саме, в VN фіксується менша доля вакансій, що утворилися (Рис. 4.9), та дещо більші значення параметрів ґраток (Рис. 4.8a). Аналогічні процеси, вочевидь, відбуваються і з титаном. Визначити в ньому долю вакансій XRD методом неможливо, але значення параметрів (об'єму) його ґратки в присутності CNT більші (Рис. 4.8b), а напруження ґратки (lattice strain), навпаки, менші (Таблиця 4.2). Безумовно, що на цій стадії також відбувається і занурення окремих кластерів металів до ґраток VN та α -Ti (як до своїх, так і до чужих).

2. Наприкінці першої стадії процес утворення вакансій та їх заповнення кластерами металів з реакційної зони млина стає більш менш збалансованим (кількість вакансій в VN вже не змінюється (Рис. 4.9)), і тому на другій стадії механохімічного синтезу (після 4 год МХ обробки), на наш погляд, процес занурення кластерів титану в ґратку VN та кластерів ванадію в ґратку Ti превалює. Тобто, відбувається активне формування твердого розчину $\sim VTi_{0.33}N$ та твердого розчину змінного складу (Ti,V), утворення яких підтверджено даними EDS аналізу (Таблиця 4.2). Вуглець, судячи зі всього, в формуванні зазначених твердих розчинів участі не бере, оскільки його кількість в тестових пробах практично не змінюється.

Слід зазначити, що описана вище двостадійність кінетики взаємодії компонентів шихти Ti-VN-C притаманна також і дослідженим нами раніше процесам утворення твердих розчинів при механохімічній обробці сумішей TiC-

VN та $Ti_{ПТ-4}$ -VN-C. Більше того, в обох цих випадках також відбувається утворення твердого розчину $VTi_{0.33}N$.

Другий етап синтезу полягав у спіканні в умовах високих тисків та температур (НРНТ спікання) механохімічно оброблених в планетарному млині сумішей Ti-VN-CNT, Ti-VN- C_{GR} та Ti-VN-(CNT+ C_{GR}), які містять тверді розчини $VTi_{0.33}N$ та (Ti,V) зі значною долею структурних вакансій, вуглець в формі графіту, а також окремі кластери титану та ванадію. Тобто, під дією прикладених ударних механічних напруг в даних продуктах МХ синтезу вже були створені активні центри для наступних структурних перетворень.

В умовах НРНТ спікання прикладені високі тиски (7.7 ГПа) створюють умови для безпосереднього контакту між зернами фаз, що утворилися при МХ синтезі, а високі температури (2150 °C) забезпечують активне протікання дифузійних процесів за участю наявних в сумішах атомів вуглецю, кластерів титану та ванадію, а також азоту. Описані вище процеси призводять до того, що результатом НРНТ спікання попередньо механохімічно активованих сумішей стають компактні зразки з близьким до однофазного складом, які містять крупнозернисті тверді розчини (Ti,V)(C,N) (Таблиця 4.4). При цьому, в залежності від форми вуглецю в задіяній суміші (CNT або C_{GR}) склад твердого розчину дещо варіюється.

4.2.4. Висновки

1. Із застосуванням методів XRD, SEM, EDS та раманівської спектроскопії проведено дослідження кінетики взаємодії компонентів еквімолярних сумішей Ti-VN-CNT, Ti-VN- C_{GR} та Ti-VN-(CNT+ C_{GR}), підданих механохімічній обробці в планетарному млині. Встановлено, що фінальні продукти МХ обробки містять по два тверді розчини ($\sim VTi_{0.33}N$ на основі нітриду VN та (Ti,V) на основі α -Ti), а також вуглець в формі графіту.
2. В результаті XRD досліджень показано, що під дією прикладених ударних механічних напруг кристалічні структури МХ оброблених фаз поступово накопичують вакансії, що веде до утворення кластерів титану та ванадію в реакційній зоні млина. Все це в сукупності створює активні центри для наступних структурних перетворень, які відбуваються при спіканні МХ оброблених сумішей в умовах високих тисків та температур (НРНТ спікання, 7.7 ГПа, 2150 °C).
3. Показано, що НРНТ спікання механохімічно активованих в планетарному млині сумішей Ti-VN-CNT, Ti-VN- C_{GR} та Ti-VN-(CNT+ C_{GR}) призводить до повної взаємної розчинності вихідних фаз (VN, α -Ti, CNT або графіт) з утворенням у виготовленому композиті четвертого твердого розчину (Ti,V)(C,N), склад якого практично відповідає складу задіяної шихти.

РОЗДІЛ 5

5. ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА КАРБІДІВ ТА НІТРИДІВ, ПІДДАНИХ МЕХАНОХІМІЧНІЙ ОБРОБЦІ У ПЛАНЕТАРНОМУ МЛІНІ

Отримані експериментально дані про кристалічні структури нітридів та карбідів, які були модифіковані під впливом МХ обробки, а таж дані про параметри кристалічних структур нових багатокомпонентних твердих розчинів, синтезованих вперше в даній роботі (див. Розділ 3, 4) слугуватимуть основою для проведення теоретичних розрахунків електронної структури зазначених сполук методами *ab initio* та для передбачення на основі аналізу параметрів розрахованої електронної структури фізичних властивостей синтезованих нами матеріалів.

5.1. Розрахунок електронної структури карбідів, підданих механохімічній обробці у планетарному млині у складі суміші 80ZrC-20TiC (4:1)

В результаті проведених рентгеноструктурних досліджень (Див. Розділ 3.2) було показано, що після 5 годин МХ обробки суміші 80ZrC-20TiC (4:1) у високоенергетичному планетарному млині НЕРМ, в продукті синтезу утворюється твердий розчин:

$Zr_{0,75}Ti_{0,25}C_{1,00}$, складу (ат. %) 37,6 Ti – 12,4 V – 50,0 C.

Беручи до уваги наявність та долю вакансій в структурах підданих проміжній механохімічній обробці карбідів ZrC та TiC, а також визначений склад не маючого вакансій фінального твердого розчину на основі карбіду цирконію, коректним на наш погляд, для подальших теоретичних розрахунків електронних властивостей був розгляд трьох моделей розміщення атомів в структурах цих карбідів (Рис. 5.1).

Коректність розрахунків електронної структури карбідів системи ZrC-TiC, проведених в рамках даної роботи, контролювали співставленням отриманих нами розрахованих спектрів DOS для вихідного карбіду TiC з наявними для нього літературними даними (Модель 1, Рис. 5.1). Так, представлений нижче Рис. 5.2, показує повний збіг обох результатів як по профілю спектру DOS, так і по діапазнам енергій та значенням густини станів. Таким чином, усі отримані в даній роботі результати розрахунку параметрів електронної структури досліджених карбідів можна вважати цілком коректними.

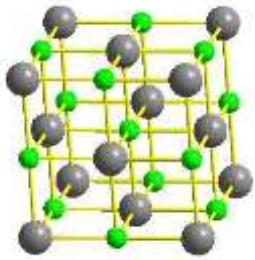
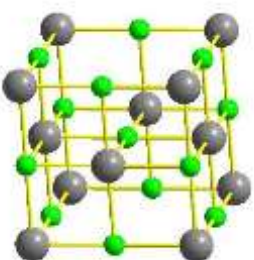
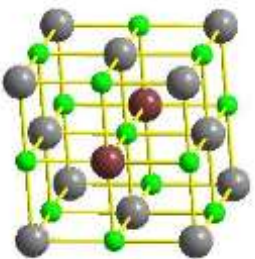
<p>Модель 1</p> <p>Вихідні нітриди ZrC або TiC</p> <p>4Zr або 4Ti в 4a 0 0 0; 4C в 4b 0,5 0,5 0,5.</p> <p>Zr або Ti - сірі кружки, C – зелені кружки</p>	
	<p>Модель 2</p> <p>Карбід ZrC після 2 год МХ обробки, та карбід TiC після 5 год МХ обробки (наявність вакансій)</p> <p>3Zr або 3Ti в 4a 0 0 0; 4C в 4b 0,5 0,5 0,5.</p> <p>Zr або Ti - сірі кружки, C – зелені кружки</p>
<p>Модель 3</p> <p>Карбід ZrC після 5 год МХ обробки (наявність заміщеного атому)</p> <p>3Zr в 4a 0 0 0; 1Ti в 4a 0 0 0; 4C в 4b 0,5 0,5 0,5.</p> <p>Zr основної ґратки - сірі кружки, Ti, розчинений в ґратці – коричневі кружки, C – зелені кружки</p>	

Рис. 5.1. Зображення моделей структур карбідів ZrC та TiC, підданих механохімічній обробці у планетарному млині, які були використані при розрахунку їх електронної густини (Просторова група Fm3m).

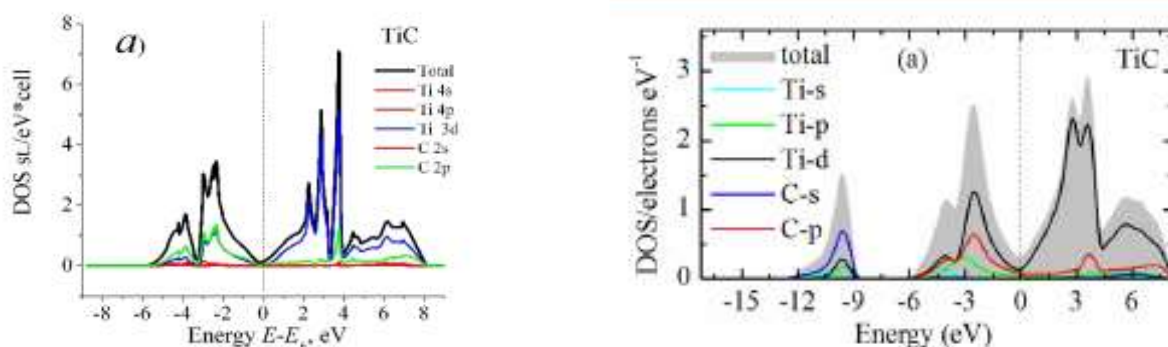


Рис. 5.2. Розраховані спектри густини електронних станів DOS для карбіду TiC у вихідному стані (Модель 1) за результатами наших обчислень (а) та за даними авторів [125] (b).

Відмітимо, що при розрахунку параметрів електронної структури карбідів ZrC та TiC, які існують в продуктах МХ обробки, в якості вхідних даних використовували подані на Рис. 5.1 моделі, які були побудовані за результатами експериментального уточнення кристалічної структури цих фаз.

Так, Рис. 5.3б та Рис. 5.4б ілюструють вид густини електронних станів DOS карбідів TiC та ZrC, яка притаманна цим фазам при накопиченні максимальної кількості вакансій, а на Рис. 5.4в показана DOS карбіду ZrC при утворенні ним твердого розчину. Добре видно, що при наявності зазначених структурних перетворень (Рис. 5.1) зміна електронної структури карбідів в основному відбувається поблизу рівня Фермі.

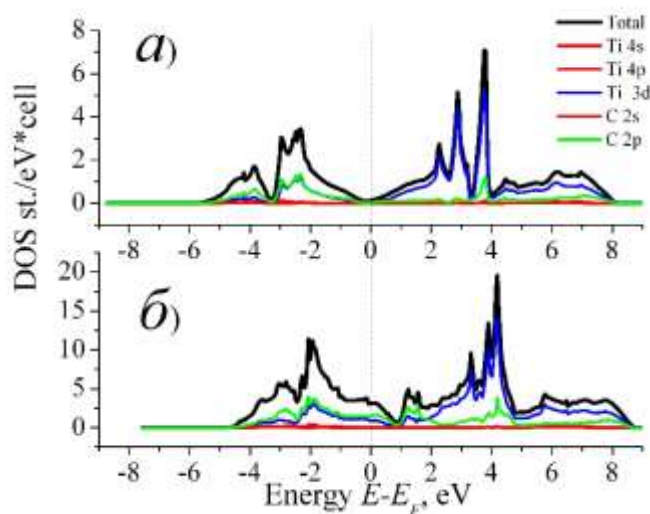


Рис. 5.3. Розраховані спектри густини електронних станів DOS для карбіду TiC у вихідному стані (модель 1) (а) та після 5 год МХ обробки (модель 2) (б).

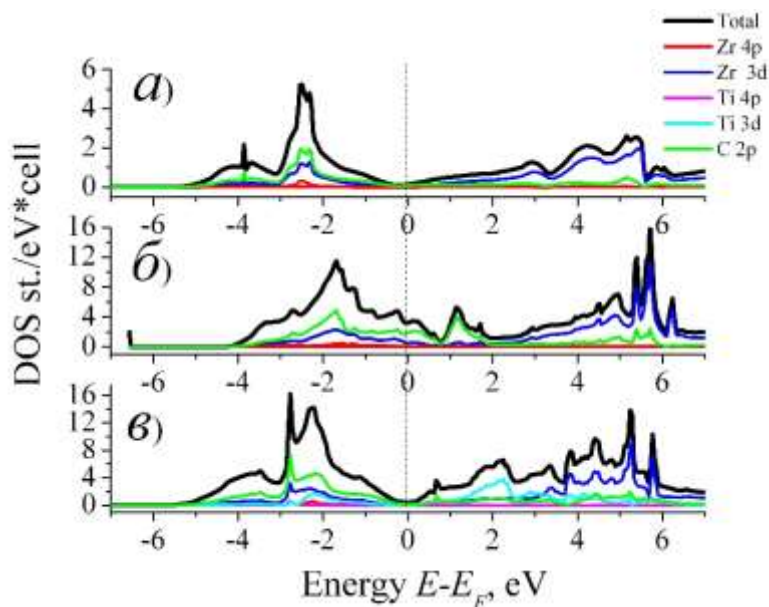


Рис. 5.4. Розраховані спектри густини електронних станів DOS для карбіду ZrC у вихідному стані (Модель 1) (а), після 2 год МХ обробки (Модель 2, наявність вакансій) (б) та після 5 год МХ обробки (Модель 3, утворення твердого розчину (Zr,Ti)C) (в)

З результатів проведених розрахунків також випливає, що область провідності досліджених карбідів TiC та ZrC в основному формує 3d електрони атомів титану або цирконію, у той час як у валентну зону суттєвий вклад дають 2p стани вуглецю з домішкою 4p станів металів (Рис. 5.3, 5.4). Слід також відмітити, що s стани металів та вуглецю у формуванні спектру DOS участі практично не беруть.

Добре видно, що розрив атомних зв'язків, який безперечно супроводжує утворення структурних вакансій (Модель 2, Рис. 5.1), веде до утворення перехідної зони між валентною зоною та зоною провідності (Рис. 5.3б, 5.4б), перекриття між якими у вихідних карбідів відсутні (Рис. 5.3а, 5.4а). Окрім цього відбувається певне згладжування профілів DOS.

Слід також відмітити, що утворення твердого розчину титану в карбіді цирконію (Модель 3, Рис. 5.1) в основному відтворює профіль вихідного карбиду ZrC (Рис. 5.4а та 5.4в).

Параметри вихідних моделей, призначених для розрахунку спектрів DOS, та розраховані значення параметрів електронної структури MX оброблених карбідів TiC та ZrC подано в Таблиці 5.1.

Таблиця 5.1. Розраховані параметри електронної структури карбідів ZrC та TiC, підданих механохімічній обробці в складі шихти 80ZrC-20TiC (4:1)

Карбід	MX обробка	Параметр гратки, а.о	Модель – умовна формула	Радіус МТ сфери		Енергія Фермі		Повний заряд електронів на гратку
				Me	N	Ry	eV	
TiC	вихідний	8,1733	1-Ti ₄ C ₄	2,206	1,879	1,0095	13,73	9,4608
TiC	5 год	8,1665	2-Ti ₃ C ₄	2,223	1,859	0,9226	12,55	8,6244
ZrC	вихідний	8,8514	1-Zr ₄ C _{4i}	2,478	1,947	0,9392	12,78	10,0268
ZrC	2 год	8,8268	2-Zr ₃ C ₄	2,490	1,922	0,8502	11,57	9,0182
ZrC	5 год	8,7871	4-Zr ₃ TiC ₄	2,456	1,934	0,9136	12,43	9,8346

5.2. Розрахунок електронної структури нітридів, підданих механохімічній обробці у планетарному млині у складі еквімолярної суміші TiN-VN (1:1)

В результаті проведених рентгеноструктурних досліджень (Див. Розділ 3.3) було показано, що після 5 годин механохімічної обробки еквімолярної суміші TiN- VN в ній утворюються взаємні тверді розчини:

Ti_{0,82}V_{0,12}N_{1,29}, склад твердого розчину (ат. %) 35,8 Ti – 7,8 V – 56,4 N

V_{0,71}Ti_{0,29}N_{1,59}, склад твердого розчину (ат. %) 27,5 V – 11,1 Ti – 61,4 N

Беручи до уваги експериментально визначені значення долі вакансій, накопичених після 3 годин МХ обробки суміші TiN- VN (біля 25 % для TiN, та більше 25 % для VN), а також дані про склади твердих розчинів, які утворюються після 5 год МХ обробки (розчинність другого металу складає біля 8-11 ат. %), коректним для подальших теоретичних розрахунків, на наш погляд, є розгляд трьох моделей розміщення атомів (Рис. 5.5).

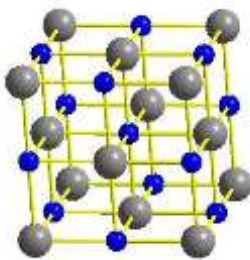
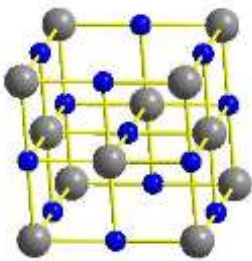
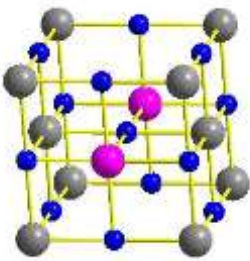
<p>Модель 1</p> <p>Вихідні нітриди TiN або VN</p> <p>Просторова група Fm3m</p> <p>4Ti або 4V в 4a 0 0 0; 4N в 4b 0,5 0,5 0,5.</p> <p>Ti або V - сірі кружки, N – сині кружки</p>	
	<p>Модель 2</p> <p>Нітриди TiN або VN після 3 год МХ обробки (наявність вакансій)</p> <p>3Ti або 3V в 4a 0 0 0; 4N в 4b 0,5 0,5 0,5.</p> <p>Ti або V - сірі кружки, N – сині кружки</p>
<p>Модель 3</p> <p>Нітриди TiN або VN після 5 год МХ обробки (наявність вакансій та заміщеного атому)</p> <p>2Ti або 2V в 4a 0 0 0; 1V або 1Ti в 4a 0 0 0; 4N в 4b 0,5 0,5 0,5.</p> <p>Ti або V основної ґратки - сірі кружки, V або Ti, які розчинені в ґратці – фіолетові кружки, N – сині кружки</p>	

Рис. 5.5. Зображення моделей структур нітридів TiN та VN, підданих механохімічній обробці у планетарному млині, які були використані при розрахунку їх електронної густини (Просторова група Fm3m).

Коректність розрахунків електронної структури нітридів, проведених в рамках даної роботи, також контролювали співставленням отриманих нами результатів для вихідного нітриду TiN з наявними в літературі даними. Повне співпадіння результатів цих розрахунків як по профілю спектру DOS, так і по діапазонам енергій наявних зон та величинам густини станів показує Рис. 5.6. Таким чином, усі отримані в даній роботі результати розрахунку параметрів електронної структури досліджених фаз слід вважати цілком коректними.

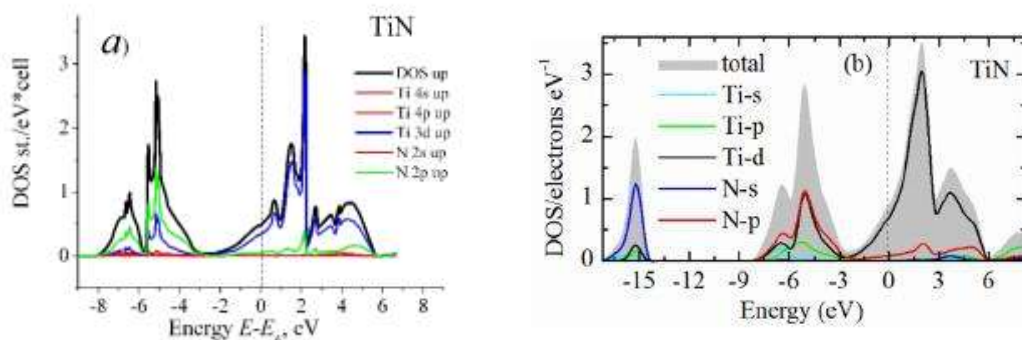


Рис. 5.6. Розраховані спектри густини електронних станів DOS для нітриду TiN у вихідному стані (Модель 1) за результатами наших обчислень (а) та за даними авторів [125] (b).

Для оцінки змін, які відбуваються в нітридах при накопиченні в них структурних вакансій та при утворенні взаємних твердих розчинів, були проведені розрахунки електронної структури цих фаз. При розрахунку параметрів електронної структури, використовували подані на Рис. 5.5 моделі, які були побудовані за результатами експериментального визначення кристалічної структури MX синтезованих нітридів як вхідних даних.

Рис. 5.7 та Рис. 5.8 ілюструють зміну густини електронних станів DOS нітридів TiN та VN, яка відбувається з накопиченням в них максимальної кількості вакансій, та з подальшим утворенням взаємних твердих розчинів. Добре видно, що наявність зазначених структурних перетворень веде до певних змін електронної структури нітридів, особливо поблизу рівня Фермі.

Так, з результатів проведених розрахунків випливає, що найвищу область DOS досліджених нітридів (зону провідності) в основному формують 3d електрони атомів титану або ванадію, у той час як в її найнижчу область суттєвий вклад дають 2p стани азоту з домішкою 3d станів металів (Рис. 5.7, 5.8). Також слід відмітити, що s стани металів та азоту в формуванні спектру DOS участі практично не беруть.

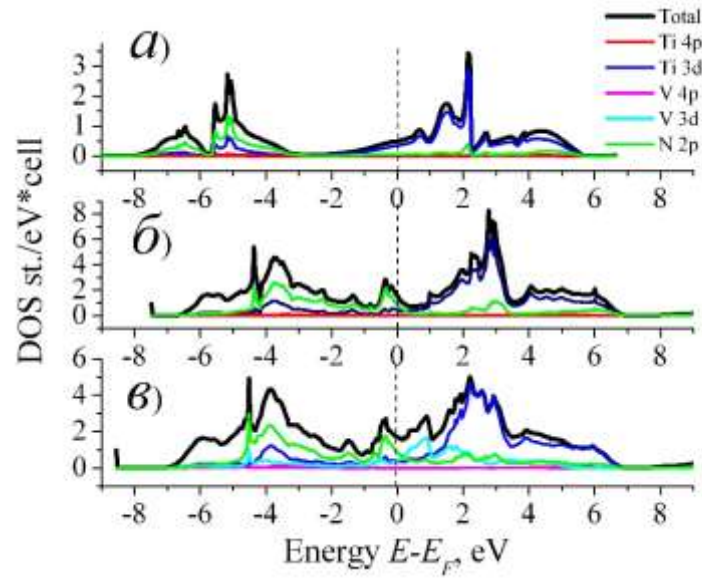


Рис. 5.7. Розраховані спектри густини електронних станів DOS для нітриду TiN у вихідному стані (Модель 1) (а), після 3 год МХ обробки (Модель 2, наявність вакансій) (б) та після 5 год МХ обробки (Модель 3, утворення твердого розчину (Ti,V)N) (в)

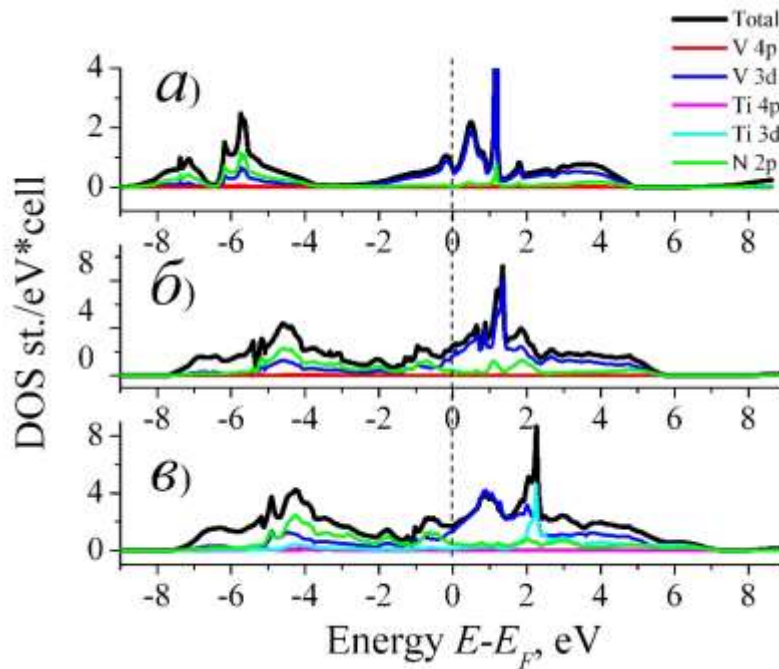


Рис. 5.8. Розраховані спектри густини електронних станів DOS для нітриду VN у вихідному стані (Модель 1) (а), після 3 год МХ обробки (Модель 2, наявність вакансій) (б) та після 5 год МХ обробки (Модель 3, утворення твердого розчину (V,Ti)N) (в)

Розрив певних атомних зв'язків, який безперечно супроводжує утворення вакансій (Модель 2, Рис. 5.5), веде до утворення перехідної зони між валентною зоною та зоною провідності (Рис. 5.7б, 5.8б), перекриття між якими у вихідних нітридах відсутні (Рис. 5.7а, 5.8а). Окрім цього відбувається певне згладжування профілів DOS.

Утворення між TiN та VN взаємних твердих розчинів на тлі існуючих в них структурних вакансій (Модель 3, Рис. 5.5) в основному впливає на профіль зон провідності із збереженням профілю валентних зон, притаманних нітридам з вакансіями (Рис. 5.7в, 5.8в).

Параметри вихідних моделей, призначених для розрахунку DOS, та розраховані значення параметрів електронної структури MX оброблених нітридів подано в Таблиці 5.2.

Таблиця 5.2. Розраховані параметри електронної структури нітридів TiN та VN, підданих механохімічній обробці в складі шихти TiN-VN (1:1)

Нітрид	MX обробка	Параметр гратки, а.о	Модель – умовна формула	Радіус МТ сфери		Енергія Фермі		Повний заряд електронів на гратку
				Me	N	Ry	eV	
TiN	вихідний	8,0200	1-Ti ₄ V ₄	2,205	1,804	1,1281	15,34	9,0084
TiN	3 год	7,9764	2-Ti ₃ N ₄	2,211	1,776	0,9934	13,51	8,3525
TiN	3 год	7,9651	3-Ti ₂ VN ₄	2,208	1,774	0,9959	13,55	8,3918
VN	вихідний	7,7967	1-V ₄ Ti _{4i}	2,144	1,754	1.2008	16,34	9,3280
VN	3 год	7,7799	2-V ₃ N ₄	2,139	1,750	1,07916	14,68	8,6380
VN	3 год	7,8139	3-V ₂ TiN ₄	2,148	1,758	1,0629	14,46	8,6059

5.3. Взаємозв'язок між кристалічною структурою, електронною структурою та властивостями карбідів та нітридів, підданих механохімічній обробки в складі сумішей TiN-VN (1:1) та 80ZrC-20TiC (4:1)

Відомо, що карбід титану TiC та нітрид титану TiN, які входять до складу досліджуваних сумішей 80ZrC-20TiC та TiN-VN є типовими сполуками перехідних металів, які добре відомі своїми високими температурами плавлення та твердістю, хорошою стійкістю до зношування, корозії та низькою щільністю. Завдяки цим відмінним фізичним і хімічним властивостям вони широко використовуються як тверді покриття і зміцнюючі фази, які можуть значно покращити фізичні властивості та експлуатаційні характеристики великої кількості композитів та металічних сплавів [126,127].

Добре відомо також, що вирішальний вплив на основні фізичні властивості матеріалу відіграє кристалічна структура певної сполуки, а взаємозв'язок між кристалічною та електронною структурою сполуки, в свою чергу, має важливе значення для передбачення комплексу властивостей нової, синтезованої вперше фази. Так, автори роботи [125] на основі проведених теоретичних розрахунків окремих параметрів електронної структури передбачають, що наночастинки TiN та TiC можуть бути хорошим вибором для широкодіапазонних фототермічних застосувань. А автори роботи [128] розраховували теоретичну твердість підданих деформації кристалів TiC і TiN і показали, що висока твердість для TiC і TiN пояснюється зв'язком між Ti-3d і неметалевими (C або N) 2p-електронами. Саме тому важливим, на наш погляд, здається вивчення електронної структури карбідів та нітридів, підданих механохімічній обробці у високоенергетичному планетарному млині, в результаті чого в їх кристалічній структурі відбуваються описані вище зміни.

Розраховані спектри DOS (повні та часткові) вихідних фаз TiC та TiN показані на рис. 5.3а та рис. 5.7а, відповідно. (Для зручності співставлені рисунки 5.3, 5.4, 5.7 та 5.8 продубльовані та зведені на Рис. 5.9). З отриманих результатів розрахунків випливає, що сполуки TiC та TiN демонструють дуже подібні моделі розподілу електронної густини, хоча рівень Фермі для TiN має відносний до TiC зсув приблизно на 2 eV в напрямку валентної зони. Поблизу рівня Фермі загальна DOS для TiC складається з гібридизованих Ti-3d і C-2p станів, а для TiN складається з Ti-3d і N-2p станів (Рис. 5.3а, 5.7а). Відповідно до теорії, запропонованої в [129], наявна гібридизація 3d-станів (або 4d-, 5d -станів) металу та 2p-станів неметалу призводить до формування в сполуці ковалентних зв'язків, які дають позитивний внесок у твердість. В той же час видно (Рис. 5.3а, 5.7а), що DOS TiN на рівні Фермі дещо вище, ніж DOS TiC, і в основному формується Ti-3d станами. На думку авторів [129] це може бути викликано додатковими d-d взаємодіями металу та бути причиною більш низької твердості TiN порівняно із TiC. Тобто, отримані результати розрахунку електронної густини дають пояснення таким фізичним характеристикам фаз як твердість.

Згідно результатів проведених розрахунків спектри DOS (повні та часткові) вихідних нітридів VN та TiN (Рис. 5.8а, 5.7а) в цілому відтворюють один одне. Проте профілі спектрів DOS вихідних карбідів TiC та ZrC в області зони провідності (вище рівня Фермі) суттєво відрізняються (Рис. 5.3а, 5.4а). При цьому, з отриманих результатів розрахунків випливає, що валентні зони VN та ZrC складаються з гібридизованих 3d станів металів (V або Zr) і 2p станів неметалів (N або C), а зона провідності в основному складається з 3d станів металів. Слід зазначити, що такий тип гібридизації притаманний усім дослідженим фазам (Рис. 5.9).

Результати проведених розрахунків повних та часткових спектрів DOS вказують та те, що утворення вакансій в досліджених нітридах та карбідах викликає однакові зміни в профілях їх DOS. На Рис. 5.9 (Рис. 5.3б, 5.4б, 5.7б, 5.8б) добре видно формування додаткового відокремленого піка поблизу рівня Фермі, який в основному складається з 2p станів неметалів (N або C). При цьому,

у нітридів цей додатковий пік розміщується дещо нижче рівня Фермі, а у карбідів він розміщується вище рівня Фермі та більше, ніж на 1 еВ зсунутий в бік більших енергій.

Рис. 5.7 TiN

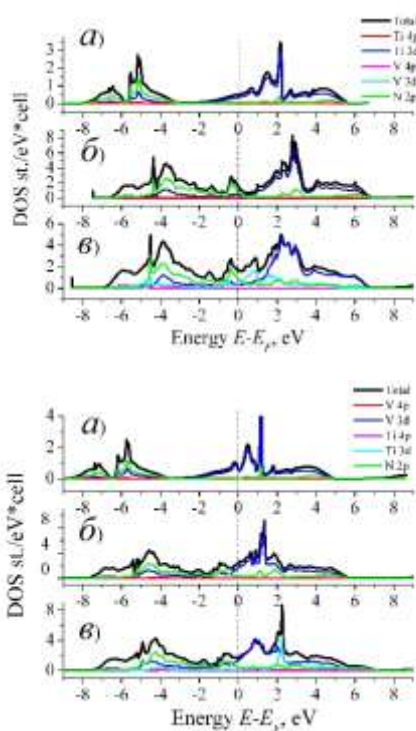


Рис. 5.8 VN

Рис. 5.3 TiC

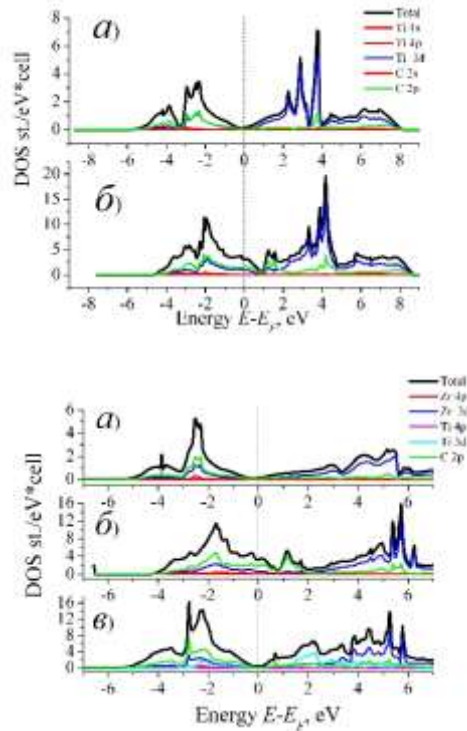


Рис. 5.4 ZrC

Рис. 5.9. Розраховані спектри DOS компонентів сумішей TiN-VN (1:1) та 80ZrC-20TiC (4:1), підданих механохімічній обробці у планетарному млині, які були розраховані в таких моделях: вихідна сполука (Модель 1) (а), наявність вакансій (Модель 2) (б) та утворення твердого розчину заміщення (Модель 3) (в).

Утворення аналогічного додаткового асиметричного піку, який існує дещо вище рівня Фермі в найвищому зайнятому стані показано авторами роботи [130] при вивченні електронної структури сполук ScMeN_2 (Me-V, Nb, Ta) у вихідному стані та при наявності дефектів у вигляді вакансій та занурених до ґратки атомів C, O, F. Такий локальний максимум DOS поблизу рівня Фермі за думкою авторів [130] в першому наближенні часто корелює зі ступенем структурної нестабільності, оскільки утворення вакансії відповідає розділенню між зв'язувальними та антизв'язувальними станами сполуки.

Таким чином, механохімічна обробка нітридів та карбідів викликає утворення структурних вакансій, що веде до формування структурно нестабільного стану. Хоча з огляду на профілі DOS, розрахованих для нітридів та карбідів з вакансіями (Рис. 5.3б, 5.4б, 5.7б, 5.8б), впливає, що характерні для них яскраво виражені перекриття валентної зони та зони провідності можуть

свідчити про суттєве збільшення електричної провідності зазначених МХ оброблених матеріалів при умові збереження при компактуванні в них вакансій.

Профілі розрахованих DOS твердих розчинів, які утворюються при механохімічному синтезі досліджених сумішей TiN-VN (1:1) та 80ZrC-20TiC (4:1), в цілому зберігають або мають вигляд притаманний нітридам TiN та VN в разі існування вакансій (тверді розчини $Ti_{1-x}V_xN$ та $V_{1-x}Ti_xN$), або вигляд притаманний вихідному карбиду ZrC для безвакансійного твердого розчину $Zr_{1-x}Ti_xC$ (Рис. 5.3в, 5.4в, 5.7в, 5.8в). Можна очікувати, що подальша механохімічна обробка суміші TiN-VN (1:1) може привести до заповнення існуючих вакансій та до можливої відповідності DOS твердих розчинів та вихідних сполук, що їх породжують.

5.4. Електронна структура мононітридів MeN та монокарбідів MeC перехідних d-металів IV та V груп Періодичної системи

Наведені вище результати розрахунків електронної густини карбідів TiC та ZrC, а також нітридів TiN. VN вказують на варіювання таких величин як повний заряд електронів на елементарну комірку, енергія Фермі та густина електронних станів на рівні Фермі (Табл. 5.1, 5.2; Рис. 5.3, 5.4, 5.7, 5.8). Наявність таких розбіжностей спонукала нас провести розрахунок електронної густини для усіх карбідів та нітридів d-металів IV та V груп Періодичної системи, які кристалізуються в структурному типі NaCl, що дозволяє використати Модель 1 (Рис. 5.1, 5.5) в якості вихідної.

Розраховані в рамках цієї Моделі 1 профілі повної електронної густини DOS карбідів та нітридів показані на Рис. 5.10, 5.11, а значення основних параметрів електронної структури наведені в Таблиці 5.3.

При співставленні отриманих профілів розрахованих спектрів DOS монокарбідів MeC та мононітридів MeN добре видно, що всі вони складаються з двох окремих смуг, які майже не перетинаються. Причому область їх зіткнення лежить дещо нижче рівня Фермі (Рис. 5.10, 5.11). Перш за все слід відмітити, що профілі валентної зони цих сполук дуже подібні та згідно розрахунків складаються з неметалічних (C або N) p-орбіталей, гібридизованих з металевими d-орбіталами. Саме ця гібридизація за даними авторів [131] є джерелом сильного ковалентного зв'язку цих вогнетривких матеріалів, що відповідає за їх високу хімічну стабільність. Профілі зон провідності сполук MeN та MeC, які розташовані вище рівня Фермі, суто індивідуальні. В цій області домінують частково заповнені d-орбіталі металів. Саме ця область має чітку дисперсію навколо рівня Фермі і відповідає за металічні властивості досліджуваних фаз.

Згідно проведених розрахунків основні характеристики електронної структури MeN та MeC фаз відрізняються суттєво (Таблиця 5.3). Перш за все йдеться про повний заряд електронів, які беруть участь в формуванні описаних вище зон (ця величина варіюється від 13 до 17 одиниць, Таблиця 5.3). Природно припустити, що ступінь заповнення зазначених зон електронами повинна бути обумовлена міцністю наявних в сполуках міжатомних зв'язків. Автори роботи

[132], спираючись на результати методу резонансної двофотонної іонізації, визначили значення величин енергії термохімічної дисоціації (руйнування) зв'язків Me-C для усіх монокарбідів IV-V груп. Саме ці величини були використані нами для порівняння їх з величинами повного заряду електронів карбідів MeC (Рис. 5.12). З наведених на Рис. 5.12 даних добре видно, що така кореляція безумовно існує. На жаль, дані щодо величин енергії термохімічної дисоціації (руйнування) зв'язків Me-N для мононітридів IV-V груп в літературі відсутні. Тому перевірити можливість аналогічної кореляції для нітридів MeN неможливо.

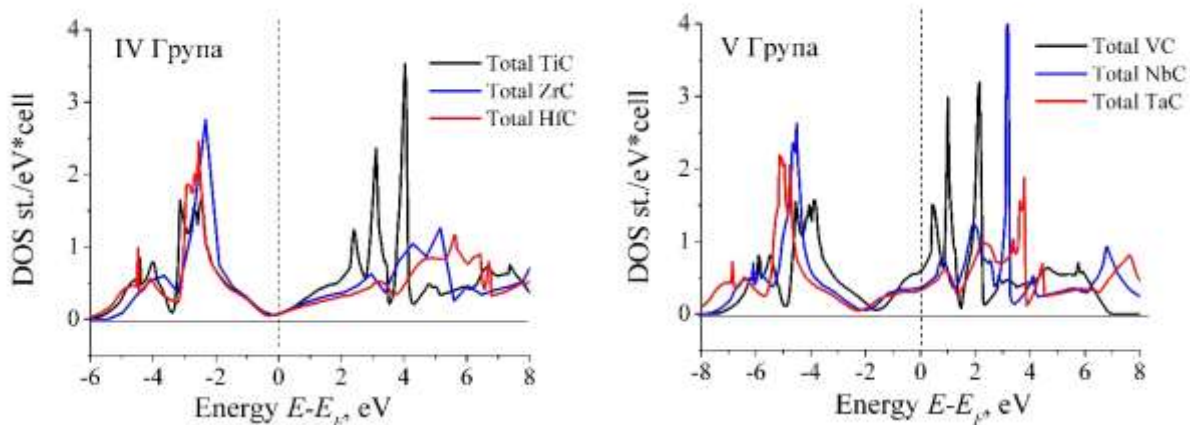


Рис. 5.10. Розраховані спектри DOS монокарбідів MeC перехідних d-металів IV та V груп Періодичної системи зі структурою типу NaCl.

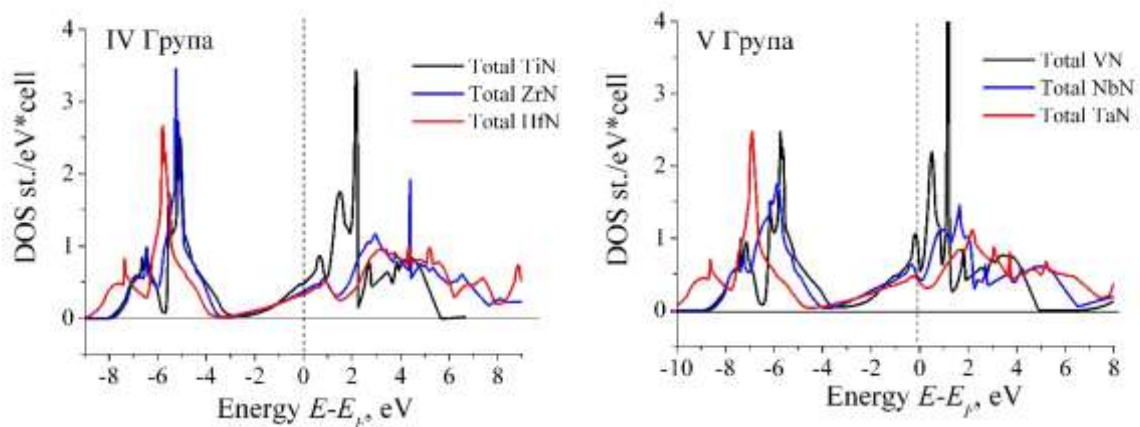


Рис. 5.11. Розраховані спектри DOS мононітридів MeN перехідних d-металів IV та V груп Періодичної системи зі структурою типу NaCl.

Таблиця 5.3. Розраховані параметри електронної структури монокарбідів MeC та мононітридів MeN перехідних d-металів IV та V груп Періодичної системи зі структурою типу NaCl

Фаза	Параметр гратки, а.о	Атомний номер		Валентність		Повний заряд електронів на гратку	Енергія Фермі, eV
		Метал	N/C	Метал	N/C		
Метали IV групи							
TiC	8,1733	22	6	4	4	9,44	13,73
ZrC	8,8514	40	6	4	4	9,93	13,42
HfC	8,7625	72	6	4	4	10,35	13,26
TiN	8,0200	22	7	4	5	9,00	15,34
ZrN	8,6416	40	7	4	5	9,64	14,99
HfN	8,5225	72	7	4	5	10,1	15,57
Метали V групи							
VC	7,8687	23	6	5	4	9,96	15,96
NbC	8,4035	41	6	5	4	11,16	16,03
TaC	8,4186	73	6	5	4	11,60	16,49
VN	7,7967	23	7	5	5	9,32	16,34
NbN	8,2996	41	7	5	5	10,58	16,61
TaN	8,2390	73	7	5	5	11,23	17,08

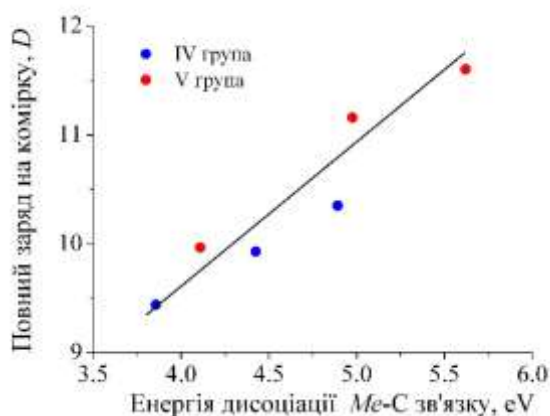


Рис. 5.11. Залежність повного заряду електронів, які беруть участь в формуванні зон DOS карбідів MeC, від енергії термічної дисоціації Me-C зв'язків.

Кореляцію між розрахованими величиною повного заряду електронів та значенням енергії Фермі ілюструє Рис. 5.12. Якщо таке співставлення є коректним, то видно, що зазначені залежності різні для нітридів та карбідів, сформованих металами різних груп Періодичної системи. Тобто, в даному випадку вклад валентних електронів металів та азоту або вуглецю є суттєвим.

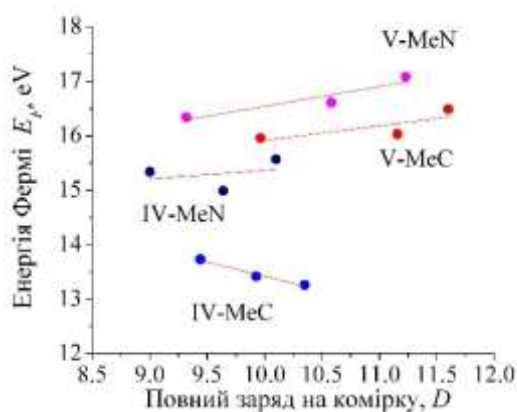


Рис. 5.12. Залежність енергії Фермі від повного заряду електронів, які беруть участь в формуванні зон DOS нітридів MeN та карбідів MeC.

Таким чином, проведені нами розрахунки густини електронних станів DOS нітридів MeN та карбідів MeC перехідних d-металів IV та V груп Періодичної системи показують, що профілі валентних зон цих фаз дуже подібні, а значення основних параметрів електронної структури цих сполук визначаються енергією термічної дисоціації міжатомних зв'язків та валентністю атомів, які беруть участь в утворенні цього зв'язку.

5.5. Розрахунок електронної структури фаз TiC та VN, підданих механохімічній обробці у планетарному млині у складі еквімолярної суміші TiC-VN (1:1)

Беручи до уваги експериментально визначені значення долі вакансій, накопичених після 6 годин МХ обробки суміші TiC-VN, а також дані про склади твердих розчинів, які утворюються після 9 год МХ обробки (розчинність другого металу складає біля 6-9 ат. %) (Розділ 3), коректним для подальших розрахунків електронної структури, на наш погляд, є розгляд моделей розміщення атомів в кристалічних структурах карбіду TiC та нітриду VN, поданих на Рис. 5.1а,б та 5.5а,б. А саме, Модель 1 відповідає TiC та VN у вихідному стані (повністю заповнені кристалічні ґратки типу NaCl); в Моделі 2 металічні підґратки фаз містять одну вакансію на чотири атоми титану або ванадію; в Моделі 3 наявні в TiC та VN вакансії зайняті атомами іншого сорту (ванадієм та титаном, відповідно).

Розраховані спектри (Рис. 5.13, 5.14) ілюструють зміну густини електронних станів DOS карбіду TiC та нітриду VN, яка відбувається при накопиченні в них максимальної кількості структурних дефектів у вигляді вакансій (після 3-6 год МХ обробки), та при подальшому формуванні взаємних твердих розчинів, які утворюються в результаті заповнення цих вакансій атомами іншого металу, наявними в реакційній зоні млина у вигляді окремих кластерів (після 9 год МХ обробки). Добре видно, що наявність зазначених структурних перетворень веде до певних змін електронної структури сполук, особливо поблизу рівня Фермі.

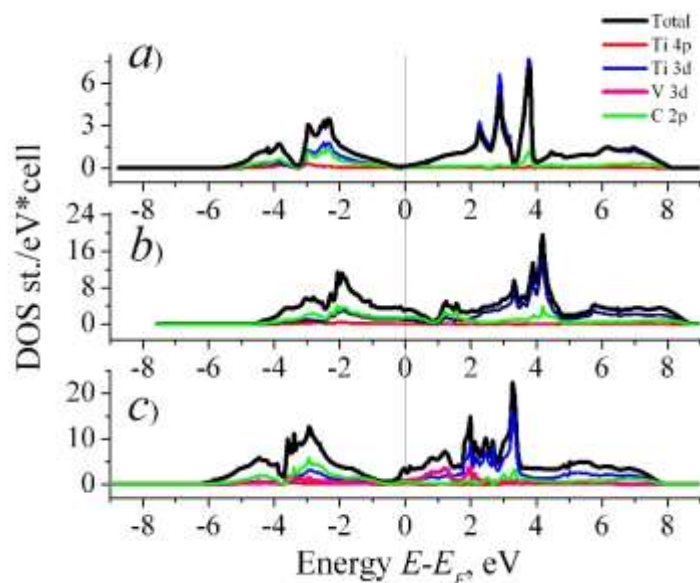


Рис. 5.13. Розраховані спектри густини електронних станів DOS для карбіду TiC у вихідному стані (Модель 1) (а), після 6 год MX обробки (Модель 2) (b) та після 9 год MX обробки (Модель 3) (с).

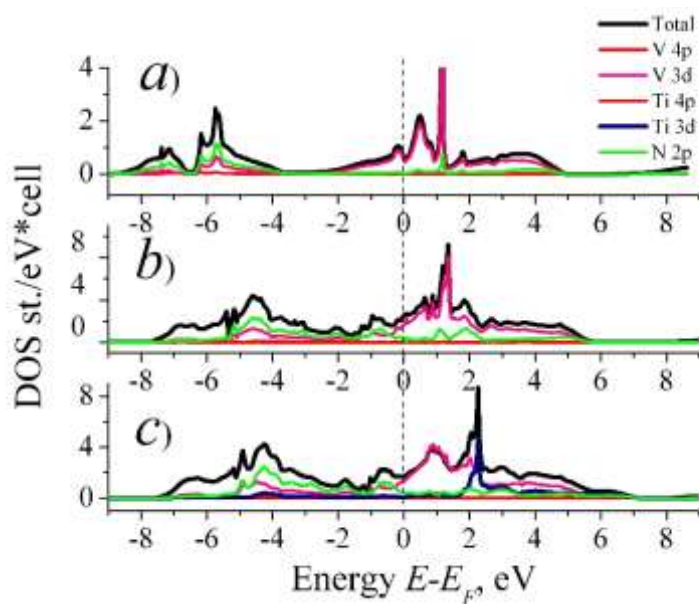


Рис. 5.14. Розраховані спектри густини електронних станів DOS для нітриду VN у вихідному стані (Модель 1) (а), після 3 год MX обробки (Модель 2) (b) та після 9 год MX обробки (Модель 3) (с).

Перш за все треба відмітити, що найвищу область DOS (зону провідності) як карбіду TiC, так і нітриду VN в основному формують 3d стани атомів титану або ванадію, у той час як в її найнижчу область (валентну зону) суттєвий вклад дають 2p стани вуглецю або азоту з домішкою 3d станів металів (Рис. 5.13, 5.14). Слід також відмітити, що s стани металів та неметалів в формуванні спектру DOS участі практично не беруть.

Розрив певних атомних зв'язків, який безперечно супроводжує утворення вакансій (Модель 2), веде до утворення перехідної зони між валентною зоною та зоною провідності (Рис. 5.13b, 5.14b), перекриття між якими у вихідних фазах TiC та VN відсутні (5.13a, 5.14a). Окрім цього відбувається певне згладжування профілів DOS.

При утворенні твердого розчину на основі TiC ((Ti,V)C), який відбувається із заповненням існуючих вакансій ванадієм (Модель 3), профіль спектру густини його електронних станів DOS (Рис. 5.13c) дуже подібний на профіль спектру DOS вихідного карбіду титану TiC, хоча область переходу між валентною зоною та зоною провідності стає дещо розмитою.

Профіль спектру густини електронних станів DOS твердого розчину (V,Ti)N також подібний на профіль DOS вихідного нітриду VN, має розмиту перехідну область між валентною зоною та зоною провідності, на якій присутній додатковий пік (Рис. 5.14c).

Параметри вихідних моделей, призначених для розрахунку DOS, та розраховані значення параметрів електронної структури MX оброблених сполук TiC та VN подано в Таблиці 5.4.

Таблиця 5.4. Розраховані параметри електронної структури карбіду TiC та нітриду VN, підданих механохімічній обробці в складі шихти TiC-VN

Фаза	MX обробка	Параметр гратки, а.о	Модель – умовна формула	Радіус МТ сфери		Енергія Фермі		Повний заряд електронів на гратку
				Me	C/N	Ry	eV	
TiC	вихідний	8,1733	1-Ti ₄ C ₄	2,206	1,879	1,0095	13,73	9,461
TiC	6 год	8,1722	2-Ti ₃ C ₄	1,769	1,769	1,5022	20,43	14,265
TiC	9 год	8,1685	3-Ti ₃ V ₁ C ₄	2,205	1,878	1,0287	14,00	9,526
VN	вихідний	7,7967	1-V ₄ N ₄	2,144	1,754	1,2008	16,34	9,328
VN	3 год	7,7683	2-V ₃ N ₄	1,683	1,683	1,6991	23,11	14,235
VN	9 год	7,7752	3-V ₃ Ti ₁ N ₄	2,136	1,747	1,2177	16,56	9,478

Слід відзначити, що результати проведених розрахунків вказують на те, що утворення вакансій в досліджених карбіді TiC та нітриді VN викликає однакові зміни в профілях їх DOS. Так, на Рис. 5.13b, 5.14b добре видно формування додаткового відокремленого піка поблизу рівня Фермі, який в основному складається з 2р станів неметалів (N або C). При цьому, у нітриді VN цей додатковий пік розміщується дещо нижче рівня Фермі, в той час як у карбіді TiC він розміщується вище рівня Фермі.

Утворення аналогічного додаткового асиметричного піку, який в найвищому зайнятому стані існує дещо вище рівня Фермі, як це відмічено вище,

показано авторами роботи [130] при вивченні електронної структури полінітридів ScMeN_2 (Me-V, Nb, Ta).

Вплив наявних в карбіді титану TiC вакансій на його електронну структуру раніше досліджувався в роботах [134-135]. Але при цьому розглядалися варіанти розміщення вакансій лише в його вуглецевій підгратці (склади TiC_x $x < 1$). Так, автори робіт [134-135] на основі проведених теоретичних розрахунків показують, що наявність вакансій у вуглецевій підгратці призводить до утворення нових типів зв'язків, яких немає в стехіометричному TiC . Проведений аналіз спектру електронної густини DOS показує зміцнення ковалентних зв'язків Ti-Ti за участю атомів Ti , які не примикають безпосередньо до вакансії, а також збільшення іонного характеру зв'язків C-Ti . Окрім цього вуглецеві вакансії індукують два додаткових піки у профілі DOS.

Проте електронна структура карбіду титану з вакансіями в його металевій підгратці (склади TiC_x $x > 1$), наскільки нам відомо, досі не розглядалася, хоча утворення вакансій саме в підгратці титану за результатами наших досліджень притаманне TiC , підданому МХ обробці в планетарному млині.

Результати проведених нами розрахунків повних та часткових спектрів DOS для МХ оброблених фаз TiC та VN , які за даними рентгенівських досліджень містять велику кількість структурних дефектів (в основному вакансій), вказують на істотне розмиття як їх валентних зон, так і зон провідності (Рис. 5.13b, 5.14b). На наш погляд, такий характер профілів DOS обумовлений втратою при утворенні вакансій певних міжатомних зв'язків Ti-C . Тобто, зазначені профілі DOS свідчать про структурну нестабільність МХ оброблених фаз TiC та VN (області МХ обробки I та II, Розділ 3).

Слід зазначити, що саме ці нестабільні, перехідні стани стають передумовою для подальшого утворення взаємних твердих розчинів, при формуванні яких параметри електронної структури фаз (вихідних та твердого розчину) майже не змінюються (Таблиця 5.4), а характер профілів спектрів DOS (Рис. 5.13, 5.14) зазнають особливо помітні для твердого розчину $(\text{V,Ti})\text{N}$ зміни.

5.6. Взаємозв'язок між кристалічною структурою, електронною структурою та властивостями карбіду TiC та нітриду VN , підданих механохімічній обробці в складі суміші TiC-VN (1:1)

Зважаючи на отримані при дослідженні електронної структури дані, інтерес представляє встановлення взаємозв'язку між кристалічною структурою, параметрами електронної структури та властивостями фаз, підданих механохімічній обробці в складі шихти TiC-VN .

Проведені нами розрахунки спектрів DOS свідчать, що поблизу рівня Фермі загальна DOS для TiC складається з гібридизованих Ti-3d та C-2p станів, а для VN складається з V-3d та N-2p станів (Рис. 5.13a, 5.14a). Відповідно до теорії, запропонованої авторами [137], така наявна гібридизація $3d$ -станів (або $4d$ -, $5d$ – станів) металу та $2p$ -станів неметалу призводить до формування в сполуці ковалентних зв'язків, які дають позитивний внесок у твердість. Саме це і

показали автори роботи [138] на основі теоретичних розрахунків твердості підданих деформації кристалів TiC та TiN.

Особливий інтерес становлять результати авторів роботи [139], які, виходячи з перших принципів, теоретично розраховували механічні властивості та електронну структуру сполук TiC та TiN із різним ступенем їх легування ванадієм (V). Результати проведеного авторами моделювання показують, що твердий розчин $Ti_{1-x}V_xN$ має меншу енергію утворення, ніж $Ti_{1-x}V_xC$, що свідчить про його вищу хімічну стабільність (Таблиця 5.5). Найбільшу твердість серед цих твердих розчинів показує фаза складу $Ti_{0,25}V_{0,75}C$ (29,3 ГПа). Моделювання одновісного розтягу $Ti_{1-x}V_xC$ та $Ti_{1-x}V_xN$ вздовж напрямку [111] свідчить, що міцність на розрив $Ti_{1-x}V_xN$ сильніша, ніж у $Ti_{1-x}V_xC$, при цьому вона збільшується зі збільшенням вмісту ванадію. Конкретні дані щодо розрахованих авторами роботи [139] механічних характеристик гіпотетичних твердих розчинів $Ti_{1-x}V_xC$ та $Ti_{1-x}V_xN$ наведені в Таблиці 5.5.

Таблиця 5.5. Розраховані авторами роботи [139] величини Formation energy F (kJ.mole⁻¹), Hardness H (GPa), Young's modulus E (GPa), bulk modulus B (GPa), shear modulus G (GPa), and Poisson's ratio η для $Ti_{1-x}V_xC$ та $Ti_{1-x}V_xN$

Фаза	Енергія утворення, F	Механічні характеристики					
		H	E	B	G	B/G	η
TiC, легований ванадієм							
TiC	-81,60	21 ¹⁾	404,88	251,02	164,43	1,53	0,23
Ti _{0,75} V _{0,25} C	-74,13	25	454,88	263,75	187/57	1,41	0,21
Ti _{0,5} V _{0,5} C	-66,47	25	476,59	276,13	196,56	1,40	0,22
Ti _{0,25} V _{0,75} C	-59,77	29	510,29	286,37	212,09	1,35	0,20
VC	-53,29	23	477,90	296,75	194,02	1,53	0,23
VN, легований титаном							
VN	-135,44	18	456,05	323,83	184,45	1,76	0,26
V _{0,75} Ti _{0,25} N	-150,23	15	400,27	305,46	156,16	1,96	0,28
V _{0,5} Ti _{0,5} N	-165,70	15	388,21	288,00	152,20	1,89	0,28
V _{0,25} Ti _{0,75} N	-182,20	23	457,66	284,74	185,70	1,53	0,23
TiN	-198,67	26	473,03	278,36	194,88	1,43	0,22

¹⁾ Дані про розраховану твердість сполук зчитані з відповідних графіків.

Слід зазначити, що розраховані нами для твердих розчинів складів $Ti_{0,75}V_{0,25}C$ та $V_{0,75}Ti_{0,25}N$ профілі електронної густини DOS (Рис. 5.13b, 5.14b) цілком відповідають наведеним в роботі [139]. Таким чином, отримані результати розрахунку електронної густини, розрахованою за моделями, побудованими на базі експериментальних досліджень, можуть дати пояснення таким фізичним характеристикам фаз як твердість, модуль Юнга, тощо [136-140]. Тоді, базуючись на даних Таблиці 5.5, для MX обробленої протягом 9 год еквімолярної суміші TiC-VN, за принципом адитивності вкладів окремих фаз можна очікувати такі значення основних механічних характеристик для компактованих фінальних продуктів: $H \approx 20$ ГПа, $E \approx 427$ ГПа та $B \approx 284$ ГПа.

Саме такі величини експериментально вимірної мікротвердості отримані для НРНТ спеченої суміші TiC-VN, яка не пройшла попередню МХ обробку (див. Таблицю 3.4, Розділ 3).

5.7. Висновки

На основі кількісної оцінки максимальної долі вакансій в підданих МХ обробці кристалічних ґратках TiC (ZrC) та VN (TiN), та складу сформованих з них твердих розчинів запропоновано три структурних моделі, які описують кінетику структурних перетворень при МХ обробці, а саме, фази Ti_4C_4 та V_4N_4 (TiC та VN) у вихідному стані; фази Ti_3C_4 (Zr_3C_4) та V_3N_4 (Ti_3N_4) при накопиченні вакансій; тверді розчини Ti_3ZrC_4 , Zr_3TiC_4 , Ti_3VC_4 , та V_3TiN_4 . Для кожної із запропонованих моделей проведено розрахунки профілів густини електронних станів DOS та визначені основні параметри електронної структури фаз. В результаті розрахунків показано:

1. Поблизу рівня Фермі загальна DOS для МХ оброблених фаз ZrC, TiC, TiN та VN в основному складається з гібридизованих 3d станів металів (Ti, Zr або V) та 2p станів неметалів (C або N), яка призводить до формування в сполуках ковалентних зв'язків.

2. Профілі густини електронних станів DOS фаз ZrC, TiC, TiN та VN, що містять велику кількість структурних вакансій, істотно розмиті (як валентної зони, так і зони провідності) та містять додаткові піки поблизу рівня Фермі, що в сукупності свідчить про високий ступінь структурної нестабільності, яка створює передумови для подальшого формування твердих розчинів.

3. Профілі густини електронних станів DOS сформованих твердих розчинів (Zr,Ti)C, (Ti,V)C та (V,Ti)N із деякими нюансами подібні до DOS вихідних сполук, що їх породжують.

4. Спираючись на результати проведених розрахунків та на дані інших авторів, показано, що легування ванадієм карбіду TiC в цілому покращує його механічні характеристики. При цьому найвища твердість притаманна полікарбіду $Ti_{0,25}V_{0,75}C$.

РОЗДІЛ 6

6. ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ КАРБІДІВ ТА НІТРИДІВ ПЕРЕХІДНИХ d-МЕТАЛІВ

6.1. Особливості хімічних процесів при механохімічному синтезі та при реакційному гарячому спіканні

Одним з найбільш перспективних способів покращення функціональних та експлуатаційних властивостей будь-якого інструментарію є залучення до його виробництва нових або покращення вже існуючих матеріалів. Так, розглядаючи особливості матеріалів, призначених для створення інструментів медичної техніки та імплантів на основі медичного титану Ti6Al4V(ELI) (див. Розділ 1), нами було показано, що їх удосконалення може йти в напрямку створення нових матеріалів за участю багатоконпонентних карбідних або карбонітридних сполук, які можуть бути призначені або для використання в якості зміцнюючих добавок до титанових сплавів, або слугуватимуть основою для нанесення з них мультикомпонентних біомедичних покриттів. В якості основи для створення таких багатоконпонентних сполук в даній роботі було вибрано такі біосумісні індивідуальні карбіди та нітриди як TiC, VN, TiN, ZrC, а в якості методів синтезу було застосовано механохімічний синтез в режимі механічного сплавлення з наступним компактуванням отриманого порошкового продукту методом НРНТ спікання (екстремальний різновид реакційного гарячого спікання (РГС)).

Механохімічний синтез (МХС), а також компактування обробленої суміші або методом НРНТ (high pressure-high temperature) спікання, або методом реакційного гарячого спікання (РГС) на сьогодні є найбільш поширеними методами синтезу, націленими на створення нових матеріалів. При цьому, ці методи суттєво відрізняються як за механізмами протікання твердофазних реакцій, так і за формою отриманого продукту синтезу, а саме, це нанокристалічний порошок при МХС синтезі або компактний матеріал при РГС або НРНТ спіканні.

В основі досліджень хімічних процесів, що відбуваються під час механохімічної обробки, лежать два важливих принципи: імпульсний характер процесу (процес виникнення поля напружень та його релаксація) та локальний характер механічної дії на речовину (при механічній обробці поле напружень виникає не в усьому об'ємі твердої частинки, а тільки в зоні її контакту з іншою частинкою). Загалом, релаксація поля напружень може вести до росту локальної температури, що може призводити: до утворення нових метастабільних фаз, до проходження в речовині поліморфних перетворень, до утворення структурних дефектів, до виникнення нової активної поверхні, т.і.).

Зазвичай відрізняють два типи процесу механічної активації. При протіканні процесу першого типу сукупний час механічної дії, формування поля напружень і його релаксація більше часу хімічної реакції (механохімічний

процес). При протіканні процесу другого типу, навпаки, час механічної дії і формування поля напружень менше часу хімічної реакції, або взагалі, ці процеси рознесені в часі (процес механічної активації).

За рахунок додаткової теплоти, що виділяється при релаксації поля напружень, а також при сприянні сформованої розвинутої поверхні та створених додаткових структурних дефектів, МХ обробка однокомпонентної або однофазної речовини може привести до її поліморфного перетворення. Якщо ж МХ обробці піддають багатоконпонентну суміш, то продуктом твердофазних механохімічних реакцій між вихідними компонентами (механічного легування або сплавлення) можуть бути пересичені тверді розчини, а також стабільні або метастабільні неорганічні сполуки.

Твердофазний МХС може здійснюватися також й за дифузійним механізмом, але на відміну від процесу нормальної дифузії він відбувається з аномально високими значеннями коефіцієнтів дифузії атомів компонентів. Цей вид дифузії отримав назву «деформаційне атомне перемішування» або «балістична дифузія». Його механізм суттєво відрізняється від механізму звичайної дифузії, що визначається градієнтами концентрацій компонентів. Єдиної думки про механізм деформаційного атомного перемішування досі немає. Припускають лише, що дифузія при МХ синтезі здійснюється або по міжвузловим позиціям в ґратці, або, що каналами цієї дифузії виступають дислокації, кількість яких при МХ обробці постійно зростає.

При гарячому спіканні порошкових сумішей ключовими хімічними процесами є: дифузія (поверхнева, об'ємна, гранична); зростання шийок між частинками речовини; рекристалізація, ущільнення існуючих порожнин за рахунок маспереносу; взаємодія суміші з атмосферою реакційної зони. Все це у підсумку призводить до формування єдиного щільного композиту.

При протіканні дифузійних процесів всередині речовини (поверхнева та об'ємна дифузія, масоперенос) атоми компонентів шихти переміщуються по поверхнях та всередині зерен, «зшиваючи» їх разом та заповнюючи існуючі в суміші пори, що призводить до усадки та ущільнення матеріалу. При дифузії через газову фазу відбувається перенесення атомів через проміжки між частинками шихти, що призводить до формування та зростання кількості контактних шийок. При цьому проходить рекристалізація частинок та окремих зерен, яка сприяє гомогенізації матеріалу в цілому та зменшенню внутрішніх напруг.

Таким чином, в даній роботі для синтезу нових багатоконпонентних карбідів (карбонітридів) було використано послідовне застосування двох методів синтезу, які забезпечують твердофазну взаємодію між компонентами сумішей за двома різними механізмами: це механічне легування або сплавлення (метод механохімічного синтезу в планетарному млині) та дифузія атомів (методи реакційного гарячого спікання РГС або НРНТ).

Процес твердофазної взаємодії, тобто, характер фазових перетворень, які під час МХ обробки зазнають компоненти шихти, досліджували методом рентгенівської дифракції на тестових зразках, відібраних через кожен повну

годину розмелювання вихідної суміші у планетарному млині. Основу рентгенівських досліджень при цьому складало повне уточнення кристалічної структури кожної з приймаючих участь у МХ синтезі фаз (карбідів TiC, ZrC та нітридів TiN, VN). Проведене рентгеноструктурне дослідження включало: уточнення параметрів кристалічних ґраток підданих МХ обробці фаз, визначення кількості вакансій та наявності атомів в міжвузлях їх структур, уточнення складів твердих розчинів, що утворюються. Фінальні продукти МХ синтезу, які були додатково до XRD досліджені SEM та EDS методами, слугували в якості шихти для НРНТ або РГП синтезів. Результат твердофазної взаємодії вивчали на продуктах синтезу сукупністю XRD, SEM та EDS методів.

6.2. Утворення обмежених твердих розчинів (Ti,Zr)C, (Zr,Ti)C, (Ti,V)N та (V,Ti)N в умовах механохімічного синтезу.

6.2.1. Механохімічна обробка сумішей ZrC-TiC, TiN-VN, TiC-VN, Ti-VN-C та Ti_{ПТ-4}-VN-C, які були використані в якості вихідних матеріалів, призначених для синтезу нових багатокомпонентних карбідів та нітридів. Співставлення отриманих експериментальних даних щодо модифікації кристалічних структур дозволило окреслити подібні риси та певні відмінності, які притаманні кристалічним структурам карбідів ZrC, TiC та нітридам TiN, VN, що є основними фазовими складовими досліджених продуктів МХ оброблених порошкових сумішей ZrC-TiC, TiN-VN, TiC-VN, Ti-VN-C та Ti_{ПТ-4}-VN-C (Див. Розділ 3, Розділ 4).

Слід зазначити, що отримані в результаті рентгеноструктурних розрахунків дані щодо кристалічних структур фаз, які існують у відібраних для дослідження сумішах TiC-VN, ZrC-TiC та TiN-VN, а також в сумішах Ti-VN-C відображають процеси, які відбуваються на певних етапах їх механохімічного синтезу. В результаті аналізу та узагальнення отриманих даних показано наступне:

1. На початку застосування методу МХ синтезу металеві підґратки кристалічних структур досліджених карбідів та нітридів починають накопичувати вакансії (Рис. 6.1). Вочевидь, що перш за все прикладене на кристалічні ґратки присутніх в сумішах сполук ударне навантаження викликає вибивання з них атомів металу з поступовим їх накопиченням в зоні реакції млина у вигляді окремих кластерів. На цьому ж етапі відбувається переміщення окремих атомів металів в міжвузля своїх кристалічних ґраток, що викликає збільшення в них мікродеформацій.

2. Домінуючими на другому етапі МХ синтезу також є описані вище процеси переміщення атомів металів в міжвузля та накопичення структурних вакансій, проте інтенсивність цих процесів дещо зменшується.

3. На третьому етапі МХ синтезу процес переміщення атомів титану або ванадію в міжвузля своїх ґраток, досягнувши свого насичення, практично припиняється, а доля структурних вакансій в МХ оброблених фазах стрімко зменшується за рахунок їх заповнення наявними в зоні реакції млина атомами протилежного сорту.

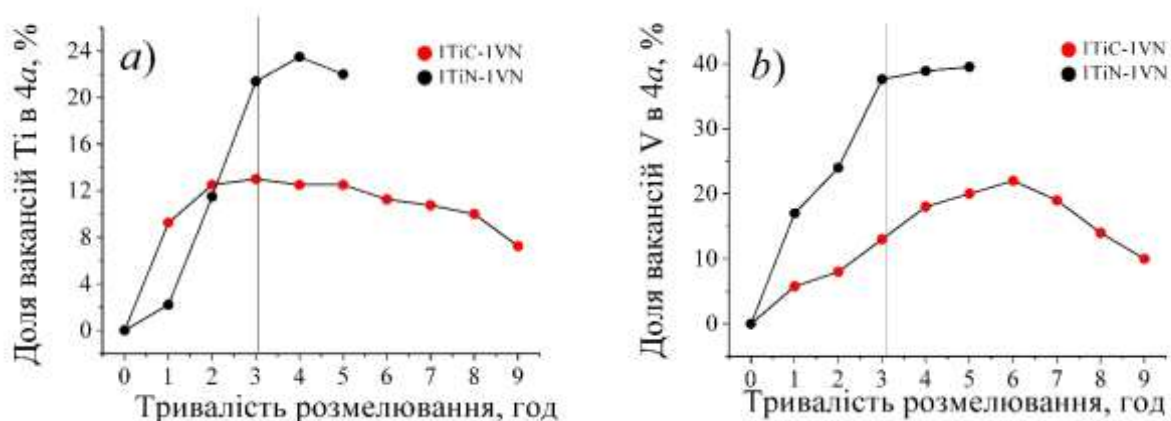


Рис. 6.1. Залежності кількості вакансій атомів титану в карбіді TiC та в нітриді TiN (а), а також кількості вакансій атомів ванадію в нітриді VN (б) від тривалості МХ обробки сумішей TiC-VN та TiN-VN

Описані вище процеси утворення-заповнення структурних вакансій та переміщення атомів в міжвузля впливають на величину параметрів ґраток МХ оброблених фаз. При цьому, накопичення на першому етапі вакансій викликає зменшення параметрів ґраток, в той час як їх заповнення на третьому етапі веде до їх поступового збільшення.

Закономірності кінетики взаємодії зазначених фаз, які в даній роботі встановлені виключно на основі результатів уточнення їх кристалічних структур при рентгеноструктурному дослідженні (див. Розділ 3, 4), повністю відповідають існуючим положенням теорії процесу механохімічного синтезу. А саме, як описано вище, вважається, що основою МХС при обробці твердих сумішей є те, що під дією прикладених механічних напруг в матеріалі ініціюється процес утворення точкових дефектів, який призводить до часткового порушення кристалічної структури та створення активних центрів для наступних хімічних реакцій.

Окрім цього, проведені теоретичні розрахунки електронної структури підданих МХ обробці карбідів та нітридів (див. Розділ 5) показує, що наявність додаткового асиметричного піку, який існує дещо вище рівня Фермі в найвищому зайнятому стані в першому наближенні часто корелює зі ступенем структурної нестабільності, оскільки утворення вакансії відповідає розділенню між зв'язувальними та антизв'язувальними станами сполуки.

Ступінь МХ впливу на карбід TiC та нітрид VN цілком пояснюється термодинамічними характеристиками та фізичними властивостями цих фаз. А саме, збільшення величин енергії дисоціації (1197 кДж/мол для VN та 1388 кДж/мол для TiC), температури плавлення (2050 °C для VN та 3260 °C для TiC) та модуля пружності (210 ГПа для VN та 494 ГПа для TiC) в ряду фаз VN → TiC пояснює те, що нітрид VN є найбільш схильним до утворення вакансій (Рис. 6.1) та формування окремих кластерів ванадію в реакційній зоні планетарного млина,

в той час як у карбіді TiC переважає процес переміщення атомів титану в міжвузля його кристалічної ґратки.

Таким чином, в ході проведених рентгенівських досліджень кінетики перетворень кристалічних структур карбіду TiC та нітриду VN показано, що відклик нітриду VN під дією механічного навантаження значно перевищує відклик карбіду TiC. Так, з Рис. 6.1 добре видно, що при МХ обробці суміші TiC-VN кількість вакансій, накопичених нітридом VN, вдвічі перевищує кількість вакансій, накопичених карбідом TiC.

В цілому, при механохімічному синтезі досліджених в роботі сумішей було синтезовано низку обмежених твердих розчинів, склади та параметри кристалічних ґраток яких наведені в Таблиці 6.1. Слід зазначити, що загальною рисою отриманих продуктів МХ обробки сумішей за участю нітриду VN є утворення твердого розчину складу $\sim V_{0,7}Ti_{0,3}N$, параметр ґратки якого складає 0,4112 нм.

Таблиця 6.1. Характеристика твердих розчинів, які утворюються при механохімічному синтезі досліджених в роботі сумішей ZrC-TiC, TiN-VN, TiC-VN, Ti-VN-C та Ti_{ПТ-4}-VN-C.

Твердий розчин	Основа для його формування	Параметр ґратки, нм	Твердий розчин	Основа для його формування	Параметр ґратки, нм
Суміш TiC-VN					
Ti _{0,9} V _{0,1} C	TiC	0,43247	V _{0,8} Ti _{0,2} N	VN	0,41102
Суміш TiC-ZrC					
Ti _{0,92} Zr _{0,08} C	TiC	0,4322	Zr _{0,75} Ti _{0,25} C	ZrC	0,4655
Суміш TiN-VN					
Ti _{0,82} V _{0,12} N _{1,29}	TiN	0,4225	V _{0,71} Ti _{0,29} N _{1,59}	VN	0,41133
Суміш Ti _{ПТ-4} -VN-C					
TiV _{0,33} H _{0,66} C _{0,22}	TiH ₂	-	V _{0,67} Ti _{0,33} N _{0,93}	VN	0,4116
Суміш Ti-VN-C					
Ti _{0,8} V _{0,2}	α-Ti	-	V _{0,67} Ti _{0,33} N	VN	0,4123

В цілому, сукупність отриманих результатів з уточнення кристалічної структури та розрахунків електронної структури свідчить, що механохімічна обробка нітридів та карбідів викликає утворення в них великої кількості структурних вакансій, що веде до формування структурно нестабільного стану та сприяє подальшим структурним перетворенням.

6.3. Утворення багатокомпонентних твердих розчинів (Ti,V)(C,N) при НРНТ спіканні продуктів механохімічного синтезу

Фінальні порошкові продукти механохімічної обробки сумішей TiC-VN, Ti_{ПТ-4}-VN-C та Ti-VN-C, які містять наведені в Таблиці 6.1 тверді розчини, було піддано НРНТ спіканню при тиску 7,7 ГПа та температурі 2150 °С (див. Розділ 3, 4). Отримані при цьому компактні зразки за даними XRD, SEM та EDS аналізів за своїм фазовим складом близькі до однофазних та містять тверді розчини, склад яких відповідає складу задіяної для дослідження суміші (Таблиця 6.2). Вивчені деякі механічні властивості синтезованих багатокомпонентних сполук.

Таблиця 6.2. Характеристика твердих розчинів, які утворюються при НРНТ спіканні механохімічно оброблених сумішей TiC-VN, Ti-VN-C та Ti_{ПТ-4}-VN-C.

Склад суміші ¹⁾	Склад твердого розчину за EDS	Параметр ґратки, нм	Мікро-твердість, ГПа	Модуль Юнга, ГПа
НРНТ спікання				
Суміш TiC-VN				
2TiC:1VN	Ti _{0,66} V _{0,33} C _{0,5} N _{0,5}	0,42527(6)	18 / 16 ²⁾	171
1TiC:1VN	Ti _{0,5} V _{0,5} C _{0,5} N _{0,5}	0,42155(7)	11 / 15	205
1TiC:2VN	Ti _{0,33} V _{0,67} C _{0,5} N _{0,5}	0,41864(6)	11 / 8	204
Суміш Ti _{ПТ-4} -VN-C				
1TiC:1VN	Ti _{0,5} V _{0,5} C _{0,5} N _{0,5}	0,4217(1)	11	-
Суміш Ti-VN-C				
1TiC:1VN	Ti _{0,5} V _{0,5} C _{0,5} N _{0,5}	0,42301(3)	-	-
Механохімічний синтез				
Суміш Ti _{ПТ-4} -VN-C				
1TiC:1VN	Ti _{0,5} V _{0,5} C _{0,5} N _{0,5}	0,4220	-	-

1) Суміш шихтувалась з метою отримання багатокомпонентної сполуки певного складу.

2) Наведені дані вимірювання мікротвердості зразка безпосередньо після НРНТ спікання та після додаткового відпалу при 800°C

Таким чином, отримані результати свідчать, що в процесі НРНТ спікання досліджених в роботі сумішей, які в результаті механохімічного синтезу містять твердий розчин $\sim V_{0,7}Ti_{0,3}N$ (Таблиця 6.1), утворюються багатокомпонентні тверді розчини (Ti,V)(C,N), склад яких є наближеним до складу вихідної шихти (Таблиця 6.2).

На наш погляд, ступінь впливу механохімічної обробки, а також НРНТ спікання та відпалу на задіяні в експериментах карбіди TiC, ZrC та нітриди VN, TiN, а також на тверді розчини, які вони породжують, можна пояснити наведеними в Таблиці 6.3 термодинамічними характеристиками цих фаз. А саме,

збільшення величин енергії дисоціації, температури плавлення та модуля пружності в ряду $VN \rightarrow TiC$ пояснюють те, що найбільш схильним до зазначених методів синтезу є нітрид VN . Слід також зазначити, що ступеню впливу на процес синтезу також сприяє і зменшення величини термічної провідності в ряду $VN \rightarrow TiC$ (Таблиця 6.3).

Таблиця 6.3. Деякі термодинамічні характеристики карбідів TiC , ZrC та нітридів TiN, VN ¹⁾.

Phase	Melting point, T, °C	Dissociation energy, D_0 , kJ/mol / eV	Hardness, H, GPa	Young's modulus, GPa	Thermal conductivity, W/(m·K)
TiC	3 260	372 / 3.86	20-35	400-500	20-40
ZrC	3 532	848 / 4.89	24	420-480	20-40
TiN	2 930	465 / 4.81	24-31	380-600	30
VN	2 050	500 / 5.0	9	350-500	12

¹⁾ Дані взяті з платформи ШІ

Тобто, багаті на ванадій тверді розчини $(V,Ti)N$ та $(Ti,V)(C,N)$ формуються легше, завдяки чому мають близький склад кристалітів, що утворюються. А багаті на титан розчини $(Ti,V)C$ та $(Ti,V)(C,N)$ утворюються повільніше при певному розкиді в концентрації кристалітів.

6.4. Двоетапний спосіб отримання багатокомпонентного твердого розчину $(Ti,V)(C,N)$

Як вже було відмічено вище, утворення твердих розчинів при застосуванні як методу механохімічного синтезу та методу НРНТ спікання відбувається за зовсім різними механізмами. Так, в умовах механохімічного синтезу за рахунок ударного навантаження, прикладеного при кімнатній температурі до окремих частинок порошку, відбувається активне вибивання атомів металів з кристалічних ґраток компонент суміші, яке веде до формування атомних кластерів в зоні реакції, а також до накопичення структурних вакансій, що в сукупності створює передумови для подальших перетворень. Утворення твердих розчинів при НРНТ спіканні проходить при високих температурах в умовах баротермічного навантаження, завдяки чому цей процес супроводжується таким основним фактором, як міжфазна взаємодія фаз через границі контактуючих зерен з наступною дифузією атомів по об'єму матеріалу.

Відмічені вище розбіжності механізмів формування твердих розчинів при механохімічному синтезі або при НРНТ спіканні обумовлені як середовищем протікання реакції (порошкова суміш під час ударного навантаження при МХ обробці та компактування порошкової суміші під впливом баротермічного навантаження при НРНТ спіканні), так і швидкістю протікання цієї реакції (тривала МХ обробка (до 9 год) та короткотривале НРНТ спікання (40 сек)).

На наш погляд, поєднання обох методів синтезу (механохімічний синтез в режимі механічного сплавлення з наступним НРНТ спіканням) повинно привести до повної взаємної розчинності присутніх у вихідній шихті фаз (TiC-VN , $\text{TiH}_2\text{-VN-C}$, Ti-VN-C) з утворенням у виготовленому композиті лише одного твердого розчину $(\text{Ti,V})(\text{C,N})$, склад якого відповідає складу задіяної шихти. Окремо слід зазначити, при цьому йдеться про метод саме механохімічного синтезу в режимі механічного сплавлення, а не про короткотривалу механохімічну обробку, яка здійснюється для диспергування та перемішування призначеної для НРНТ спікання суміші.

Описані вище для карбіду TiC та нітриду VN механізми характеру взаємодії цих фаз між собою, вочевидь, з певними нюансами реалізуються і при взаємодії інших монокарбідів та мононітридів IVb та Vb груп Періодичної системи, які, як описано вище (див. Розділ 5), мають близькі електронні структури. Тому формування інших композицій багатокomпонентних матеріалів типу $(\text{Me}^{\text{I}}, \text{Me}^{\text{II}})(\text{C,N})$ здається цілком реалістичним, але при виборі фаз-компонентів придатних для цього вихідних сумішей $\text{Me}^{\text{I}}\text{C-Me}^{\text{II}}\text{N}$ доречно враховувати схильність окремих монокарбідів та мононітридів піддаватися їх впливу як МХ синтезу, так і НРНТ спіканню.

ЗАКЛЮЧЕННЯ

Одним з перспективних завдань фізичного матеріалознавства можна вважати розробку науково-обґрунтованої стратегії створення новітніх матеріалів з удосконаленими функціональними властивостями, застосування якої дозволяє отримувати нові сполуки, призначені, наприклад, для зміцнення відомих сплавів та композиційних матеріалів, або для нанесення з них різноманітних покриттів. Важливе місце серед таких сполук можуть посідати багатокomпонентні карбіди, нітриди та карбонітриди, отримання яких в стабільному стані в разі використання якогось певного індивідуального методу синтезу виявляється неможливим. Проте поетапне застосування двох або більше принципово різних методів синтезу дозволяє досягнути потрібний результат. У зв'язку з актуальністю та практичною значимістю отримання нових багатокomпонентних карбонітридних сполук в даному виданні зроблена спроба узагальнення отриманих авторами результатів з синтезу стабільних твердих розчинів $(\text{Ti}, \text{V})(\text{C}, \text{N})$, $(\text{V}, \text{Ti})\text{N}$, $(\text{Ti}, \text{V})\text{N}$, тощо, застосовуючи поетапне використання механохімічного синтезу різних за складом сумішей та реакційного гарячого спікання в умовах високих тисків та температур (НРНТ спікання). Спираючись на вивчені авторами та описані в роботі механізми характеру взаємодії фаз-компонентів задіяних сумішей як в умовах механохімічного синтезу, так і в умовах наступного НРНТ спікання, вважається цілком реалістичним формування багатокomпонентних твердих розчинів в зв'язках різноманітних композиційних матеріалів. Автори сподіваються, що наведені в роботі результати та їх системний аналіз будуть корисними для широкого кола спеціалістів в галузі створення нових матеріалів.

Автори висловлюють подяку колегам в співпраці з якими було отримано наведені тут результати – доктору фізико-математичних наук М.П. Семенко, доктору технічних наук Д.А. Стратійчуку та кандидату технічних наук С.П. Старику, аспірантам кафедри фізики металів Ю.І. Мазуру та В.В. Діброву.

Роботу виконано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (тема №24БФ051-01).

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Gutiérrez Púa L.D., Rincón Montenegro J.C., Fonseca Reyes A.M., Habib Zambrano Rodríguez Virginia, Nathaly Paredes Méndez. Biomaterials for orthopedic applications and techniques to improve corrosion resistance and mechanical properties for magnesium alloy: a review. // *Journal of Materials Science*. – 2023. – Vol.58. – pp. 3879–3908. <https://doi.org/10.1007/s10853-023-08237-5>
2. Bonicelli A., Kranioti E.F., Xhemali B., et al. Assessing bone maturity: compositional and mechanical properties of rib cortical bone at different ages. // *Bone*. – 2022. – Vol.155. – P. 116265. <https://doi.org/10.1016/j.bone.2021.116265>
3. Sarhan Y.M., Fikry A., Youssef A.R., Mohamed M.A. Serum level of bone morphogenetic protein-7 in relation to enthesal ultrasonography in ankylosing spondylitis patients. // *The Egyptian Rheumatologist*. – 2022. – Vol.44, No.2 – pp. 103–108. <https://doi.org/10.1016/j.ejr.2021.09.002>
4. De Stefano F.A., Elarjani T., Burks J.D., et al. Dose adjustment associated complications of bone morphogenetic protein: a longitudinal assessment. // *World Neurosurgery*. – 2021. – Vol.156. – pp. e64–e71. <https://doi.org/10.1016/j.wneu.2021.08.142>
5. Oladapo B.I., Zahedi S.A., Ismail S.O., Olawade D.B. Recent advances in biopolymeric composite materials: future sustainability of bone-implant. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2021. – Vol.150. – pp. 111505. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2021.111505>
6. Galusha A.L., Howard L.J., Kruger P.C., et al. Bone mineral composition among long-term parenteral nutrition patients: postmortem assessment of calcium, phosphorus, magnesium, and select trace elements. // *Journal of Parenteral and Enteral Nutrition*. – 2021. – Vol.45, No.1. – pp. 175–182. <https://doi.org/10.1002/jpen.1818>
7. Bezstarosti H., Metsemakers W.J., van Lieshout E.M.M., et al. Management of critical-sized bone defects in the treatment of fracture-related infection: a systematic review and pooled analysis. // *Archives of Orthopaedic and Trauma Surgery*. – 2021. – Vol.141. – pp. 1215–1230. <https://doi.org/10.1007/s00402-020-03525-0>
8. Cai Z., Wu Z., Wan Y., et al. Manipulation of the degradation behavior of calcium phosphate and calcium sulfate bone cement system by the addition of micro-nano calcium phosphate. // *Ceramics International*. – 2021. – Vol.47, No.20. – pp. 29213–29224. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.07.086>
9. Stanovici J., le Nail L.R., Brennan M.A., et al. Bone regeneration strategies with bone marrow stromal cells in orthopaedic surgery. // *Current Research in Translational Medicine*. – 2016. – Vol.64, No.2. – pp. 83–90. <https://doi.org/10.1016/j.retram.2016.04.006>
10. De Schickert S.L., van den Beucken J.J.J.P., Leeuwenburgh S.C.G., Jansen J.A. Pre-clinical evaluation of biological bone substitute materials for application in

- highly loaded skeletal sites. // *Biomolecules*. – 2020. – Vol.10, No.6. – P. 883. <https://doi.org/10.3390/biom10060883>
11. Marzona L., Pavolini B. Play and players in bone fracture healing match. // *Clinical Cases in Mineral and Bone Metabolism*. – 2009. – Vol.6, No.2. – P. 159.
 12. Moris V., Loisel F., Cheval D., et al. Functional and radiographic evaluation of the treatment of traumatic bone loss of the hand using the Masquelet technique. // *Hand Surgery and Rehabilitation*. – 2016. – Vol.35, No.2. – pp. 114–121. <https://doi.org/10.1016/j.hansur.2015.11.002>
 13. Han J.H., Kim H.J., Song J.G., et al. Is bone grafting necessary in opening wedge high tibial osteotomy? A meta-analysis of radiological outcomes. // *Knee Surgery & Related Research*. – 2015. – Vol.27, No.4. – pp. 207–220. <https://doi.org/10.5792/ksrr.2015.27.4.207>
 14. Gamradt S.C., Lieberman J.R. Bone graft for revision hip arthroplasty: biology and future applications. // *Clinical Orthopaedics and Related Research*. – 2003. – Vol.417. – pp. 183–194. <https://doi.org/10.1097/01.blo.0000096814.78689.77>
 15. Yang Y., He C., Dianyu E., et al. Mg bone implant: features, developments and perspectives. // *Materials & Design*. – 2020. – Vol.185. – pp. 108259. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108259>
 16. Heary R.F., Schlenk R.P., Sacchieri T.A., et al. Persistent iliac crest donor site pain: independent outcome assessment. // *Neurosurgery*. – 2002. – Vol.50, No.3. – pp. 510–517. <https://doi.org/10.1097/00006123-200203000-00015>
 17. Conrad E.U., Gretch D.R., Obermeyer K.R., Moogk M. S., Sayers M., Wilson J.J., Strong D.M. Transmission of the hepatitis C virus by tissue transplantation. // *The Journal of Bone and Joint Surgery*. – 1995. – Vol.77, No.2. – pp. 214–224. <https://doi.org/10.2106/00004623-199502000-00007>
 18. Zhi W., Wang X., Sun D., et al. Optimal regenerative repair of large segmental bone defect in a goat model with osteoinductive calcium phosphate bioceramic implants. // *Bioactive Materials*. – 2022. – Vol.11. – pp. 240–253. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2021.09.024>
 19. Xu C., Yu S., Wu W., et al. Direct ink writing of Fe bone implants with independently adjustable structural porosity and mechanical properties. // *Additive Manufacturing*. – 2022. – Vol.51. – pp. 102589. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102589>
 20. Gao H., Yang J., Jin X., et al. Porous tantalum scaffolds: fabrication, structure, properties, and orthopedic applications. // *Materials & Design*. – 2021. – Vol.210. – pp. 110095. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.110095>
 21. Saini M., Singh Y., Arora P., et al. Implant biomaterials: a comprehensive review. // *World Journal of Clinical Cases*. – 2015. – Vol.3, No.1. – pp. 52–57. 10.12998/wjcc.v3.i1.52
 22. Manivasagam G., Dhinasekaran D., Rajamanickam A. Biomedical implants: corrosion and its prevention – a review. // *Recent Patents on Corrosion Science*. – 2010. – Vol. 2. – pp. 40–54. <https://doi.org/10.2174/1877610801002010040>
 23. Manam N.S., Harun W.S.W., Shri D.N.A., et al. Study of corrosion in biocompatible metals for implants: a review. // *Journal of Alloys and*

- Compounds. – 2017. – Vol.701. – pp. 698–715.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.01.196>
24. Ige O.O., Umoru L.E., Aribio S. Natural products: a minefield of biomaterials. // *ISRN Materials Science*. – 2012. – pp. 1–20. [doi:10.5402/2012/983062](https://doi.org/10.5402/2012/983062)
 25. Heness G., Ben-Nissan B. Innovative bioceramics. // *Materials Forum*. – 2004. – Vol.27. – pp. 104–114.
https://www.researchgate.net/publication/267403594_Innovative_Bioceramics_fullTextFileContent
 26. Lahori M., Sharma A.J., Sikri N. Titanium: a metal allergen of growing significance. // *Guident*. – 2015. – Vol.8. – pp. 44–49.
 27. Knight S., Aujla R., Biswas S. Total hip arthroplasty – over 100 years of operative history. // *Orthopedic Reviews*. – 2011. – Vol.3, No.2. – P. e16.
<https://doi.org/10.4081/or.2011.e16>
 28. Wroblewski B. Professor Sir John Charnley (1911–1982). // *Rheumatology*. – 2002. – Vol.41, No.7. – pp. 824–825.
<https://doi.org/10.1093/rheumatology/41.7.824>
 29. Avinash D. Global orthopedic implants market is expected to reach USD 8.97 billion by 2025: Fior Markets. – 2019. <https://www.globenewswire.com/news-release/2019/08/29/1908228/0/en/Global-Orthopedic-Implants-Market-is-Expected-to-Reach-USD-8-97-Billion-by-2025-Fior-Markets.html>
 30. Long M., Rack H.J. Titanium alloys in total joint replacement — a materials science perspective. // *Biomaterials*. – 1998. – Vol.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)
 31. Sumner D.R., Galante J.O. Determinants of stress shielding in total hip replacement. // *Clinical Orthopaedics and Related Research*. – 1992. – Vol.274. – pp. 202–212. <https://doi.org/10.1097/00003086-199201000-00020>
 32. Raghunathan S.L., Dye D., Talling R.J. Micromechanics, microstrains, and modelling of alpha, alpha–beta, and metastable beta Ti alloys. // *Journal of Strain Analysis for Engineering Design*. – 2010. – Vol.45, No.5. – pp. 337–350.
<https://doi.org/10.1243/03093247JSA597>
 33. Banerjee D., Williams J.C. Perspectives on titanium science and technology. // *Acta Materialia*. – 2013. – Vol.61, No.3. – pp. 844–879.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.10.043>
 34. Warlimont H., Martienssen W. *Springer Handbook of Materials Data*. – Springer, 2018. – P. 1140.
 35. Elias C., Lima J.H.C., Valiev R., Meyers M.A. Biomedical applications of titanium and its alloys. // *JOM (Journal of the Minerals, Metals & Materials Society)*. – 2008. – Vol.60. – pp. 46–49. [10.1007/s11837-008-0031-1](https://doi.org/10.1007/s11837-008-0031-1)
 36. Chan C.W., Lee S., Smith G., Sarri G., Ng C.H., Sharba A., Man H.C. Enhancement of wear and corrosion resistance of beta titanium alloy by laser gas alloying with nitrogen. // *Applied Surface Science*. – 2016. – Vol.367. – pp. 80–90. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.01.091>
 37. Donaghy C.L., McFadden R., Kelaini S., Carson L., Margariti A., Chan C.W. Creating an antibacterial surface on beta TNZT alloys for hip implant

- applications by laser nitriding. // Optics & Laser Technology. – 2020. – Vol.121. – P. 105793. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.105793>
- 38.Kopova I., Strasky J., Harcuba P., Landa M., Janecek M., Bacakova L. Newly developed Ti–Nb–Zr–Ta–Si–Fe biomedical beta titanium alloys with increased strength and enhanced biocompatibility. // Materials Science and Engineering: C. – 2016. – Vol.60. – pp. 230–238. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2015.11.043>
 - 39.Yamako G., Janssen D., Hanada S., Anijs T., Ochiai K., Totoribe K., Chosa E., Verdonschot N. Improving stress shielding following total hip arthroplasty by using a femoral stem made of beta type Ti–33.6Nb–4Sn with a Young’s modulus gradation. // Journal of Biomechanics. – 2017. – Vol.63. – pp. 135–143. <https://doi.org/10.1016/j.jbiomech.2017.08.017>
 - 40.Hussain O., Saleem S., Ahmad B. Implant materials for knee and hip joint replacement: a review from the tribological perspective. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2019. – Vol.561. – P. 012007. [10.1088/1757-899X/561/1/012007](https://doi.org/10.1088/1757-899X/561/1/012007)
 - 41.Patel N., Gohil P. A review on biomaterials: scope, applications & human anatomy significance. // International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering. – 2012. – Vol.32. – pp. 91–101.
 - 42.Mitsuo N. Low modulus titanium alloys for inhibiting bone atrophy. // Biomaterials Science and Engineering. – 2011. [10.5772/24549](https://doi.org/10.5772/24549)
 - 43.Nair L.S., Laurencin C.T. Biodegradable polymers as biomaterials. // Progress in Polymer Science. – 2007. – Vol.32, No.8-9. – pp. 762–798. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.05.017>
 - 44.Donaghy C., McFadden R., Smith G., Kelaini S., Carson L., Malinov S., Margariti A., Chan C.W. Fibre laser treatment of beta TNZT titanium alloys for load-bearing implant applications: effects of surface physical and chemical features on mesenchymal stem cell response and Staphylococcus aureus bacterial attachment. // Coatings. – 2019. – Vol.9, No.3. – P. 186. <https://doi.org/10.3390/coatings9030186>
 - 45.Li Y., Wong C., Xiong J., Hodgson P., Wen C. Cytotoxicity of titanium and titanium alloying elements. // Journal of Dental Research. – 2010. – Vol.89, No.5. – pp. 493–497. <https://doi.org/10.1177/0022034510363675>
 - 46.Grosse S., Haugland H.K., Lilleng P., Ellison P., Hallan G., Hol P.J. Wear particles and ions from cemented and uncemented titanium-based hip prostheses: a histological and chemical analysis of retrieval material. // Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials. – 2015. – Vol.103, No.3. – pp. 709–717. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.33243>
 - 47.De Pasquale D., Beraudi A., Stea S., Baleani M., Guerra G., Toni A. Local tissue reaction in total hip arthroplasty with titanium modular neck. // Orthopaedic Proceedings. – 2018. – Vol.99-B, No. SUPP_9 – P. 76. https://boneandjoint.org.uk/journal/PROCS/toc/99-B/SUPP_9
 - 48.Hall D.J., Pourzal R., Jacobs J.J., Urban R.M. Metal wear particles in hematopoietic marrow of the axial skeleton in patients with prior revision for mechanical failure of a hip or knee arthroplasty. // Journal of Biomedical

- Materials Research Part B: Applied Biomaterials. – 2019. – Vol.107, No.6. – pp. 1930–1936. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.34285>
49. Sakamoto M., Watanabe H., Higashi H., Kubosawa H. Pseudotumor caused by titanium particles from a total hip prosthesis. // Orthopedics. – 2016. – Vol.39, No.1. – pp. e162–e165. <https://doi.org/10.3928/01477447-20151218-12>
 50. Urban R.M., Jacobs J.J., Tomlinson M.J., Gavrilovic J., Black J., Peoc'h M. Dissemination of wear particles to the liver, spleen, and abdominal lymph nodes of patients with hip or knee replacement. // The Journal of Bone and Joint Surgery. – 2000. – Vol.82, No.4. – pp. 457–476. [10.2106/00004623-200004000-00002](https://doi.org/10.2106/00004623-200004000-00002)
 51. Jager M., Jennissen H.P., Dittrich F., Fischer A., Kohling H.L. Antimicrobial and osseointegration properties of nanostructured titanium orthopaedic implants. // Materials (Basel). – 2017. – Vol.10, No.11. – pp. 1302. <https://doi.org/10.3390/ma10111302>
 52. Do Nascimento R.M., de Carvalho V.R., Govone J.S., Hernandez A.C., da Cruz N.C. Effects of negatively and positively charged Ti metal surfaces on ceramic coating adhesion and cell response. // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 2017. – Vol.28, No.2. – P. 33. [10.1007/s10856-017-5848-0](https://doi.org/10.1007/s10856-017-5848-0)
 53. Ribeiro M., Monteiro F.J., Ferraz M.P. Infection of orthopedic implants with emphasis on bacterial adhesion process and techniques used in studying bacterial–material interactions. // Biomater. – 2012. – Vol.2, No.4. – pp. 176–194. <https://doi.org/10.4161/biom.22905>
 54. Katsikogianni M., Missirlis Y.F. Concise review of mechanisms of bacterial adhesion to biomaterials and of techniques used in estimating bacteria–material interactions. // European Cells and Materials. – 2004. – Vol.8. – pp. 37–57. [10.22203/eCM.v008a05](https://doi.org/10.22203/eCM.v008a05)
 55. Hamdan M., Blanco L., Khraisat A., Tresguerres I. Influence of titanium surface charge on fibroblast adhesion. // Clinical Implant Dentistry and Related Research. – 2006. – Vol.8, No.1. – pp. 32–38. <https://doi.org/10.2310/j.6480.2005.00028.x>
 56. Arabnejad S., Johnston B., Tanzer M., Pasini D. Fully porous 3D printed titanium femoral stem to reduce stress-shielding following total hip arthroplasty. // Journal of Orthopaedic Research. – 2017. – Vol.35, No.8. – pp. 1774–1783. <https://doi.org/10.1002/jor.23445>
 57. Bahraminasab M., Jahan A. Material selection for femoral component of total knee replacement using comprehensive VIKOR. // Materials & Design. – 2011. – Vol.32, No.8-9. – pp. 4471–4477. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.03.046>
 58. Bahraminasab M., Sahari B.B., Edwards K.L., Farahmand F., Arumugam M. Aseptic loosening of femoral components – materials engineering and design considerations. // Materials & Design. – 2013. – Vol.44. – pp. 155–163. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.07.066>
 59. Geetha M., Singh A.K., Asokamani R., Gogia A.K. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – a review. // Progress in Materials

- Science. – 2009. – Vol.54, No.3. – pp. 397–425.
<https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.06.004>
60. Niinomi M., Nakai M., Hieda J. Development of new metallic alloys for biomedical applications. // *Acta Biomaterialia*. – 2012. – Vol.8, No.11. – pp. 3888–3903. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.06.037>
 61. Lewallen E.A., Riester S.M., Bonin C.A., Kremers H.M., Dudakovic A., Kakar S., Cohen R.C., Westendorf J.J., Lewallen D.G., van Wijnen A.J. Biological strategies for improved osseointegration and osteoinduction of porous metal orthopedic implants. // *Tissue Engineering Part B: Reviews*. – 2015. – Vol.21, No.2. – pp. 218–230.
 62. McLaughlin J.R., Lee K.R. Uncemented total hip arthroplasty using a tapered femoral component in obese patients: an 18–27 year follow-up study. // *The Journal of Arthroplasty*. – 2014. – Vol.29, No.7. – pp. 1365–1368. <https://doi.org/10.1016/j.arth.2014.02.019>
 63. Castagnini F., Bordini B., Stea S., Calderoni P.P., Masetti C., Busanelli L. Highly porous titanium cup in cementless total hip arthroplasty: registry results at eight years. // *International Orthopaedics*. – 2019. – Vol.43, No.8. – pp. 1815–1821. [10.1007/s00264-018-4102-9](https://doi.org/10.1007/s00264-018-4102-9)
 64. Semlitsch M., Staub F., Weber H. Implantable materials: titanium alloys. // *Biomedical Engineering // Biomedizinische Technik*. – 1985. – Vol.30. – pp. 334–339. <https://doi.org/10.1515/bmte.1985.30.12.334>
 65. A.K. Mishra, H.A. Davidson, P. Kovacs, R.A. Poggie, in: D. Eylon, R.R. Boyer, D.A. Koss. *Beta titanium alloys in the 1990's: proceedings of a Symposium on Beta Titanium Alloys*. TMS, Warrendale. 1993. P. 61.
 66. Donachie M.J. Jr. *Titanium and Titanium Alloys*. – ASM International, Cleveland, OH, 1982. – P. 33.
 67. G.W. Kuhlman, Y.-W. Kim, R.R. Boyer. *Microstructure/Property Relationships in Titanium Aluminides and Alloys*. – TMS, Warrendale, PA, 1991. – P. 465.
 68. Yao C., Slamovich E.B., Webster T.J., Qazi J.I., Rack H.J. Improved bone cell adhesion on ultrafine grained titanium and Ti–6Al–4V. // *Ceramic Nanomaterials and Nanotechnology III*. – *Ceramic Transactions*. – 2005. – Vol.159. – pp. 239–245.
 69. E.K.Y. Fu, H.C. Bellam, J.I. Qazi, H.J. Rack, V. Stolyarov. Reciprocating-sliding wear of ultra-fine grained Ti–6Al–4V. In *Ultrafine Grained Materials*; Zhu, Y.T., Ed. – TMS: Warrendale, PA, USA, 2004. – p. 547.
 70. Y. L. Hao, R. Yang, M. Niinomi, D. Kuroda, Y. L. Zhou, K. Fukunaga, A. Suzuki. Young's modulus and mechanical properties of Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr in relation to α'' martensite. // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2002. – Vol.33, No.10. – pp. 3137–3144. <https://doi.org/10.1007/s11661-002-0299-7>
 71. Y. L. Hao, R. Yang, M. Niinomi, D. Kuroda, Y. L. Zhou, K. Fukunaga, A. Suzuki. Aging response of the young's modulus and mechanical properties of Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr for biomedical applications. // *Metallurgical and Materials Transactions A*. – 2003. – Vol. 34, No. 4. – pp. 1007–1012. <https://doi.org/10.1007/s11661-003-0230-x>

72. Wang K.K., Gustavson L.J., Dumbleton J.H. Beta titanium alloys for orthopedic applications. // In: Eylon D., Boyer R.R., Koss D.A. (eds.) Beta Titanium Alloys in the 1990s. – TMS, Warrendale, PA, 1993. – P. 49.
73. Qazi J.I., Tsakiris V., Marquardt B., Rack H.J. Microstructure and mechanical behavior of titanium alloys. // In: Lütjering G., Albrecht J. (eds.) Titanium 2003: Science and Technology. – Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2004. – P. 1651.
74. Sun Q., Zhang D., Tong X., Lin J., Lin J., Li Y., Wen C. Development of Ti–26Nb–1.2TiC shape memory composite for biomedical applications. // Journal of Materials Science & Technology. – 2023. – Vol.153. – pp. 128–138.
75. Vinícius Richieri Manso Gonçalves, Diego Rafael Nespeque Corrêa, Tiago dos Santos Pereira de Sousa, Carlos Alberto Fonzar Pintão, Carlos Roberto Grandini, Conrado Ramos Moreira Afonso, Paulo Noronha Lisboa-Filho. 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. // Journal of Materials Research and Technology. – 2024. – Vol.30. – pp. 879–889. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2024.03.135>
76. Mhadhbi M., Driss M. Titanium carbide: synthesis, properties and applications. // Journal of Brilliant Engineering 2. – 2021. – pp. 1–11. <https://doi.org/10.36937/ben.2021.002.001>
77. Li H., Ma S., Chen L., Yu Z. Carbon-deficient titanium carbide with highly enhanced hardness. // Frontiers in Physics. – 2020. – Vol. 8. – pp. 1–8. <https://doi.org/10.3389/fphy.2020.00364>
78. Yan H.Y., Wei Q., Chang S.M., Guo P. A first-principle calculation of structural, mechanical and electronic properties of titanium borides. // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2011. – Vol. 21, No. 7 – pp. 1627–1633. [https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(11\)60906-0](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(11)60906-0)
79. Morsi K. Review: titanium–titanium boride composites. // Journal of Materials Science. – 2019. – Vol. 54. – pp. 6753–6771. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-03283-w>
80. Sun L., Gao Y., Xiao B., Li Y., Wang G. Anisotropic elastic and thermal properties of titanium borides by first-principles calculations. // Journal of Alloys and Compounds. – 2013. – Vol. 579. – pp. 457–467. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.06.119>
81. L. Sousa, A.C. Alves, N.A. Costa, S. Gemini-Piperni, A.L. Rossi, A.R. Ribeiro, S. Simões, F. Tóptan. Preliminary tribo-electrochemical and biological responses of the Ti–TiB–TiC_x in situ composites intended for load-bearing biomedical implants. // Journal of Alloys and Compounds. – 2022. – Vol. 896. – pp. 162965. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.162965>
82. Singh N., Ummethala R., Karamched P.S., Sokkalingam R., Gopal V., Manivasagam G., Prashanth K.G. Spark plasma sintering of Ti–6Al–4V metal matrix composites: microstructure, mechanical and corrosion properties. // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Vol. 865. – pp. 158875. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158875>

83. Gonçalves V.R.M., Çaha I., Alves A.C., Toptan F., Rocha L.A. Improved tribocorrosion behavior obtained by in-situ precipitation of Ti_2C in Ti–Nb alloy. // *Metals*. – 2022. – Vol. 12, No.6. – pp. 908. <https://doi.org/10.3390/met12060908>
84. Gonçalves V.R.M., Corrêa D.R.N., Grandini C.R., Pintão C.A.F., Afonso C.R.M., Lisboa-Filho P.N. Assessment of improved tribocorrosion in novel in-situ Ti and β Ti–40Nb alloy matrix composites produced with NbC addition during arc-melting for biomedical applications. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2023. – Vol. 301. – pp. 127597. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2023.127597>
85. Zueva L.V., Gusev A.I. Effect of nonstoichiometry and ordering on the period of the basis structure of cubic titanium carbide. // *Physics of the Solid State*. – 1999. – Vol. 41. – pp. 1032–1038. <https://doi.org/10.1134/1.1130931>
86. Duschaneck H., Rogl P., Lukas H.L. A critical assessment and thermodynamic calculation of the boron–carbon–titanium (B–C–Ti) ternary system. // *Journal of Phase Equilibria*. – 1995. – Vol. 16. – pp. 46–60. <https://doi.org/10.1007/BF02646248>
87. Rielli V.V., Amigo-Borrás V., Contieri R.J. Microstructural evolution and mechanical properties of in-situ as-cast beta titanium matrix composites. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2019. – Vol. 778. – pp. 186–196. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.11.093>
88. Niinomi M. Design and development of metallic biomaterials with biological and mechanical biocompatibility. // *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. – 2019. – Vol. 107A. – pp. 944–954. <https://doi.org/10.1002/jbm.a.36667>
89. Wan Y., Zhao Z., Yu M., Ji Z., Wang T., Cai Y., Liu C., Liu Z. Osteogenic and antibacterial ability of micro-nano structures coated with ZnO on Ti–6Al–4V implant fabricated by two-step laser processing. // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2022. – Vol. 131. – pp. 240–252. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.04.046>
90. Dong Y.P., Li Y.L., Zhou S.Y., Zhou Y.H., Dargusch M.S., Peng H.X., Yan M. Cost-affordable Ti–6Al–4V for additive manufacturing: powder modification, compositional modulation and laser in-situ alloying. // *Additive Manufacturing*. – 2021. – Vol. 37. – pp. 101699. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101699>
91. Zhang S.Z., Liu J.W., Zhao Q.Y., Zhang C.J., Bolzoni L., Yang F. Microstructure characterization of a high-strength Ti–6Al–4V alloy prepared from a powder mixture of TiH_2 and 60Al–40V master alloy powders. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – Vol. 818. – pp. 152815. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152815>
92. Yang F., Gabbitas B. Feasibility of producing Ti–6Al–4V alloy for engineering application by powder compact extrusion of blended elemental powder mixtures. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 695. – pp. 1455–1461. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.282>

93. Rupp F., Liang L., Geis-Gerstorfer J., Scheideler L., Hüttig F. Surface characteristics of dental implants: a review. // *Dental Materials*. – 2018. – Vol. 34, No. 1 – pp. 40–57. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2017.09.007>
94. Shah F.A., Thomsen P., Palmquist A. A review of the impact of implant biomaterials on osteocytes. // *Journal of Dental Research*. – 2018. – Vol. 97, No. 9. – pp. 977–986. <https://doi.org/10.1177/0022034518778033>
95. Shah F.A., Thomsen P., Palmquist A. Osseointegration and current interpretations of bone–implant interface. // *Acta Biomaterialia*. – 2019. – Vol. 84. – pp. 1–15. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.11.018>
96. 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. // *Scripta Materialia*. – 2001. – Vol. 44, No. 12. – pp. 2801–2807. [https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(01\)00977-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)00977-0)
97. 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. // *Materials Science and Technology*. – 2018. – Vol. 34, No. 2. – pp. 191–198. <https://doi.org/10.1080/02670836.2017.1366>
98. Xue X.Y., Chu C.L., Yin L.H., Pu Y.P., Chu P.K. Cytocompatibility and haemocompatibility of Zr, ZrC and ZrCN films. // *Surface Engineering*. – 2012. – Vol. 28, No. 6. – pp. 448–452. <https://doi.org/10.1179/1743294411Y.00000000040>
99. Ding M.H., Zhang H.S., Zhang C., Jin X. Characterization of ZrC coatings deposited on biomedical 316L stainless steel by magnetron sputtering method. // *Surface and Coatings Technology*. – 2013. – Vol. 224. – pp. 34–41. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.02.047>
100. A.P. Serro, C. Completo, R. Colaço, F. dos Santos, C. Lobato da Silva, J.M.S. Cabral, H. Araújo, E. Pires, B. Saramago. A comparative study of titanium nitrides, TiN, TiNbN and TiCN, as coatings for biomedical applications. // *Surface and Coatings Technology*. – 2009. – Vol. 203, No. 24. – pp. 3701–3707. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.06.010>
101. Madej M., Piotrowska K. Characterisation of TiCN coatings for biomedical applications. // *Coatings*. – 2024. – Vol. 14, No. 6. – P. 775. <https://doi.org/10.3390/coatings14060775>
102. Bautista-Ruiz J., Elhadad A., Aperador W. Fabrication of silver-doped titanium vanadium nitride (TiVN) coatings for biomedical applications. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2024. – Vol. 326. – P. 129856. [10.2139/ssrn.4822926](https://doi.org/10.2139/ssrn.4822926)
103. Yang C., Yu H., Gao Y., Guo W., Li Z., Chen Y., Guo C. Surface-engineered vanadium nitride nanosheets for an imaging-guided photothermal/photodynamic platform of cancer treatment. // *Nanoscale*. – 2019. – Vol. 11, No. 4. – pp. 1968–1977. <https://doi.org/10.1039/C8NR08269C>
104. 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. // *Progress in Physics of*

- Metals (Uspekhi Fiziki Metallov). – 2019. – Vol. 20, No. 1. – pp. 5–51.
<https://doi.org/10.15407/ufm.20.01.005>
105. Slipchenko K., Bushlya V., Stratiichuk D., Petrusha I., Can A., Turkevich V., Ståhl J.-E., Lenrick F. Multicomponent binders for PcBN performance enhancement in cutting tool applications. // Journal of the European Ceramic Society. – 2022. – Vol. 42, No. 11. – pp. 4513–4527.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.04.022>
106. Slipchenko K.V., Petrusha I.A., Turkevich V.Z., Stratiichuk D.A., Slipchenko V.M., Bilyavina N.M., Turkevich D.V., Bushlya V.M., Ståhl J.-E. Structure and properties of multicomponent ceramic systems. // Metallofizika i Noveishie Tekhnologii. – 2019. – Vol. 41, No. 12. – pp. 1599–1610.
<https://doi.org/10.15407/mfint.41.12.1599>
107. Білявіна, Н., Туркевич, В., Курилюк, А., Стратійчук, Д., Наконечна, О. (2024). Формування багатокомпонентних твердих розчинів у системі cBN—TiC—VN—Al за умов спікання композитів під високим тиском. // Доповіді НАН України. – Т. 4. – с. 33–47.
<https://doi.org/10.15407/dopovidi2024.04.033>
108. Nadezhda Belyavina, Olesya Nakonechna, Alla Kuryliuk, Pavlo Kogutyuk, Denis Stratiichuk, Vladimir Turkevich. Formation of nanoscale (Ti,V)N solid solutions from equimolar TiN/VN blend at mechanical alloying or HPHT sintering. // Materials Proceedings (MDPI). – 2023. – vol. 14, No. 1. – P. 16. <https://doi.org/10.3390/IOCN2023-14518>
109. Li Y., Katsui H., Goto T. Phase decomposition of TiC–ZrC solid solution prepared by spark plasma sintering. // Ceramics International. – 2015. – Vol. 41, No. 10. – pp. 14258–14266. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.055>
110. Li Y., Katsui H., Goto T. Spark plasma sintering of TiC–ZrC composites. // Ceramics International. – 2015. – Vol. 41, No. 5. – pp. 7103–7108.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.019> Get rights and content
111. Ocak B.C., Yavas B., Akin I., Sahin F., Goller G. Spark plasma sintered ZrC–TiC–GNP composites: solid solution formation and mechanical properties. // Ceramics International. – 2018. – Vol. 44, No. 2. – pp. 2336–2344.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.10.200>
112. Popov O., Avramenko T., Vishnyakov V. Thermal conductivity and thermal shock resistance of TiB₂-based UHTCs enhanced by graphite platelets. // Materials Today Communications. – 2021. – Vol. 26. – P. 101756.
<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101756>
113. Adjaoud O., Steinle-Neumann G., Burton B.P., Van de Walle A. First-principles phase diagram calculations for the HfC–TiC, ZrC–TiC, and HfC–ZrC solid solutions. // Physical Review B. – 2009. – Vol. 80. – P. 134112.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.134112>
114. Zhou Y. Phase formation and thermal conductivity of zirconium carbide. Doctoral dissertation. – Missouri University of Science and Technology, 2021.
https://scholarsmine.mst.edu/doctoral_dissertations/3026

115. Bilyavina N., Turkevych V., Stratiichuk D., Kuryliuk A., Nakonechna O. On the formation of solid solutions at thermobaric sintering of PcBN composites of cBN–Me–N–Al and cBN–Me–C–Al systems. // *Progress in Physics of Metals*. – 2024. – Vol. 25, No. 4. – pp. 661–707. <https://doi.org/10.15407/ufm.25.04.661>
116. Roldán M.A., Alcalá M.D., Real C. Characterisation of ternary $Ti_xV_{1-x}N_y$ nitride prepared by mechanosynthesis. // *Ceramics International*. – 2012. – Vol. 38, No. 1. – pp. 687–693. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.07.057>
117. 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 Engineering Materials*. – 2010. – Vol. 436. – pp. 157–163. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.436.157>
118. 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 Ti–6Al–4V alloy. // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2024. – Vol. 329. – P. 118459. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2024.118459>
119. 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 . // *Materials Science and Engineering C*. – 2009. – Vol. 29, No. 5. – pp. 1515–1520. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.11.003>
120. Challagulla S., Tarafder K., Ganesan R., Roy S. Structure-sensitive photocatalytic reduction of nitroarenes over TiO_2 . // *Scientific Reports*. – 2017. – Vol. 7. – P. 8783. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-08599-2>
121. Wang G., Hou S., Yan C., Zhang X., Dong W. Preparation of three-dimensional vanadium nitride porous nanoribbon/graphene composite as an efficient electrode material for supercapacitors. // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2018. – Vol. 29. – pp. 13118–13124. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9434-0>
122. Louloudakis D., Vernardou D., Spanakis E., Sujea M., Kenanakis G., Pemble M., Savvakis K. Atmospheric pressure chemical vapor deposition of amorphous tungsten-doped vanadium dioxide for smart window applications. // *Advanced Materials Letters*. – 2016. – Vol. 7, No 3. – pp. 192–196. <https://doi.org/10.5185/amlett.2016.6024>
123. Lohse B.H., Calka A., Wexler D. Raman spectroscopy as a tool to study TiC formation during controlled ball milling. // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – Vol. 97, No. 11. – P. 114912. <https://doi.org/10.1063/1.1927282>
124. Nakamizo M., Honda H., Inagaki M. Raman spectra of ground natural graphite. // *Carbon*. – 1978. – Vol. 16, No. 4. – pp. 281–283. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(78\)90043-X](https://doi.org/10.1016/0008-6223(78)90043-X)
125. Kumar M., Umezawa N., Ishii S., Nagao T. Examining the performance of refractory conductive ceramics as plasmonic materials: a theoretical approach. // *ACS Photonics*. – 2016. – Vol. 3, No. 1. – pp. 43–50. <https://doi.org/10.1021/acsphotonics.5b00409>

126. Pei Y.T., Chen C.Q., Shaha K.P., De Hosson J.T.M., Bradley J.W., Voronin S.A., Čada M. Microstructural control of TiC/aC nanocomposite coatings with pulsed magnetron sputtering. // *Acta Materialia*. – 2008. – Vol. 56, No. 4. – pp. 696–709. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.10.025>
127. Akhtar F. Microstructure evolution and wear properties of in situ synthesized TiB₂ and TiC reinforced steel matrix composites. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – Vol. 459, No. 1–2. – pp. 491–497. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.05.018>
128. Yang Y., Lu H., Yu C., Chen J.M. First-principles calculations of mechanical properties of TiC and TiN. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 485, No. 1–2. – pp. 542–547. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.023>
129. Jhi S.H., Ihm J., Louie S.G., Cohen M.L. Electronic mechanism of hardness enhancement in transition-metal carbonitrides. // *Nature*. – 1999. – Vol. 399. – pp. 132–134. <https://doi.org/10.1038/20148>
130. Pilemalm R., Simak S., Eklund P. The effect of point defects on the electronic density of states of ScMN₂-type (M = V, Nb, Ta) phases. // *Condensed Matter*. – 2019. – Vol. 4, No. 3. – P. 70. <https://doi.org/10.3390/condmat4030070>
131. Christensen A.N. The temperature factor parameters of some transition metal carbides and nitrides by single crystal X-ray and neutron diffraction. // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1978. – Vol. 32. – pp. 89–90. [10.3891/acta.chem.scand.32a-0089](https://doi.org/10.3891/acta.chem.scand.32a-0089)
132. Sevy A., Matthew D.J., Morse M.D. Bond dissociation energies of TiC, ZrC, HfC, ThC, NbC, and TaC. // *The Journal of Chemical Physics*. – 2018. – Vol. 149. – P. 044306. <https://doi.org/10.1063/1.5041422>
133. 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. // *Physical Review B*. – 2015. – Vol. 91. – P. 054301. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.054301>
134. Redinger J., Eibler R., Herzig P., Neckel A., Podloucky R., Wimmer E. Vacancy induced changes in the electronic structure of titanium carbide – I. Band structure and density of states. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1985. – Vol. 46, No. 3. – pp. 383–398. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(85\)90183-0](https://doi.org/10.1016/0022-3697(85)90183-0)
135. Redinger J., Eibler R., Herzig P., Neckel A., Podloucky R., Wimmer E. Vacancy induced changes in the electronic structure of titanium carbide – II. Electron densities and chemical bonding. // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 1986. – Vol. 47, No. 4. – pp. 387–393. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(86\)90029-6](https://doi.org/10.1016/0022-3697(86)90029-6)
136. Guemmaz M., Mosser A., Parlebas J.C. Electronic changes induced by vacancies on spectral and elastic properties of titanium carbides and nitrides. // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. – 2000. – Vol. 107, No. 1. – pp. 91–101. [https://doi.org/10.1016/S0368-2048\(00\)00091-8](https://doi.org/10.1016/S0368-2048(00)00091-8)

137. Jhi S. H., Ihm J., Louie S. G., Cohen M. L. Electronic mechanism of hardness enhancement in transition-metal carbonitrides. // *Nature*. – 1999. – Vol. 399. – pp. 132–134. – DOI: 10.1038/20148
138. Yang Y., Lu H., Yu C., Chen J. M. First-principles calculations of mechanical properties of TiC and TiN. // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2009. – Vol. 485, No. 1–2. – pp. 542–547. – <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.06.023>
139. Sun S., Liu Y., Fu H., Guo X., Ma S., Lin J., Wang R. First-principles study of mechanical properties and electronic structures of vanadium-doped TiC and TiN. // *Advanced Engineering Materials*. – 2018. – Vol. 20, No.10. – P. 1800295. <https://doi.org/10.1002/adem.201800295>
140. Li H., Zhang L., Zeng Q., Guan K., Li K., Ren H., Cheng L. Structural, elastic and electronic properties of transition metal carbides TMC (TM = Ti, Zr, Hf and Ta) from first-principles calculations. // *Solid State Communications*. – 2011. – Vol. 151, No. 8. – pp. 602–606. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2011.02.005>