

**М. П. Беженар, С. А. Божко, Т. О. Гарбуз, Н. М. Білявина,  
В. Я. Марків** (м. Київ)

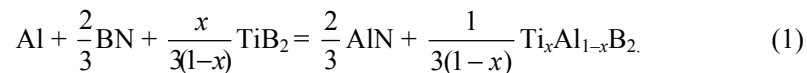
**Дибориди титану/алюмінію в композитах,  
отриманих реакційним спіканням  
при високому тиску в системі cBN—TiC—Al**

*Методами рентгенівського фазового та рентгеноструктурного аналізів показано, що при реакційному спіканні композитів кубічного нітриду бору з шихти cBN + 8 % Al + 26 % TiC в умовах високого тиску (4,2 ГПа, 1750 К) в складі зв'язуючої кераміки, окрім AlN, утворюється твердий розчин  $Ti_xAl_{1-x}B_{2y}N_{2(1-y)}$ , в якому атоми титану та алюмінію формують каркас близький до еквімолярного складу, а атоми бору та азоту статистично розподілені в графітоподібних сітках.*

**Ключові слова:** кубічний нітрид бору, спікання, високий тиск, рентгеноструктурний аналіз, диборид титану, диборид алюмінію.

**Вступ.** При виробництві лезового інструменту широке застосування знайшли композиційні матеріали на основі кубічного нітриду бору (cBN), вміст якого в матеріалах (PCBN) провідних світових фірм здебільшого складає 50—90 %. Такі матеріали отримують реакційним спіканням при високому тиску cBN з алюмінієм, а також з монокарбідом або мононітридом титану (TiC, TiN). Конкурентоздатними матеріалами такого класу є композити киборит-2 та киборит-3, розроблені в Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України на основі систем cBN—Al і cBN—TiC—Al, відповідно [1]. Останнім часом нами розроблюються матеріали і на основі системи cBN—Al—TiB<sub>2</sub>.

Вже перші досліді зі спікання в умовах високого тиску композитів цієї системи [2, 3] показали, що добавки TiB<sub>2</sub> впливають не тільки на фізико-механічні властивості композитів, а і на характер реакційної взаємодії між компонентами шихти. Так, результати детального рентгенівського дослідження фазового складу продуктів реакційного спікання в модельних двошарових пластинах (шихта cBN—Al у контакт з порошком TiB<sub>2</sub>,  $p = 7,7$  ГПа,  $T = 2300$  К) та результати рентгеноструктурного дослідження кристалічної структури ідентифікованих в кожному шарі фаз [4] показали, що внаслідок реакційної взаємодії компонентів при високому тиску в синтезованих зразках утворюються взаємні тверді розчини  $Ti_xAl_{1-x}B_2$ . Утворення цих розчинів, вірогідно, здійснюється за реакцією



В багатій на бор області концентрацій системи Al—Ti—B при атмосферному тиску і температурі 800 °С фазові рівноваги за даними авторів [5] формують ізоструктурні подвійні бориди AlB<sub>2</sub> та TiB<sub>2</sub>, які взаємних твердих розчинів не утворюють. В результаті дослідження методами рентгенівського

аналізу та електронної мікроскопії спеченої в вакуумі кераміки Al—TiB<sub>2</sub> (50/50 % (за об'ємом)) авторами [6] було ідентифіковано три фази — Al, TiB<sub>2</sub>, AlB<sub>2</sub>, причому розчинність в кожній з них третього компонента не була виявлена.

При нормальному тиску диборид AlB<sub>2</sub> утворюється за перитектичною реакцією [5, 7] при складі Al<sub>0,9</sub>B<sub>2</sub> [8], що є дещо відхиленням від стехіометричного (автори [8] синтезували AlB<sub>2</sub> в електродуговій печі з алюмінію та бору). Як показали дослідження кристалічної структури дибориду алюмінію в продуктах синтезу із шихти (Al + B) та в продуктах реакційного спікання шихти (Al + cBN) [9], нестехіометричність його складу зберігається і при високому тиску (~ Al<sub>0,9</sub>B<sub>2</sub>). Крім цього, в [9] було показано, що в умовах реакційного спікання при високих тисках утворюються тверді розчини заміщення Al<sub>0,92</sub>(B<sub>0,97</sub>O<sub>0,03</sub>)<sub>2</sub> або/та Al<sub>0,93</sub>(B<sub>0,72</sub>N<sub>0,28</sub>)<sub>2</sub>.

Диборид титану TiB<sub>2</sub> при атмосферному тиску утворюється конгруентно (2900 °C) і має невелику область гомогенності (65—67,4 % (ат.) B за даними [10], 66,67—68,25 % (ат.) B за даними [11]).

Деякі з відомих в літературі даних про періоди кристалічної ґратки диборидів алюмінію та титану, синтезованих в умовах атмосферного (10<sup>-4</sup> ГПа) і високих тисків, наведені в табл. 1. Їх аналіз показує, що якщо значення періодів кристалічної ґратки дибориду алюмінію (його об'єм) вочевидь залежать від *p*-параметру синтезу (рис. 1), то для значень періодів кристалічної ґратки дибориду титану такої залежності на даний час не виявлено.

**Таблиця 1. Періоди кристалічних ґраток AlB<sub>2</sub> та TiB<sub>2</sub>, синтезованих в різних умовах**

№	Фаза	<i>p</i> , ГПа	<i>a</i> , нм	<i>c</i> , нм	Література
1	AlB <sub>2</sub>	10 <sup>-4</sup>	0,30050	0,32537	[8]
2	AlB <sub>2</sub>	4	0,3011	0,3259	[9]
3	AlB <sub>2</sub>	5	0,30115	0,3262	[9]
4	AlB <sub>2</sub>	7,7	0,3016	0,3268	[9]
5	AlB <sub>2</sub>	4,2	0,3010	0,3260	[9]
6	TiB <sub>2</sub>	10 <sup>-4</sup>	0,30245	0,32326	[12]
7	TiB <sub>2</sub>	10 <sup>-4</sup>	0,3028	0,3228	[13]
8	TiB <sub>2</sub>	7	0,3025	0,3220	[14]
9	TiB <sub>2</sub>	7	0,3035	0,3230	[14]
10	TiB <sub>2</sub>	7	0,3034	0,3232	[14]

Примітка: 1, 5—8 — продукти синтезу шихти B + Al або B+Ti стехіометричного складу; 2—4 — продукти реакційної взаємодії шихти cBN + Al; 9—10 — продукти синтезу шихти B + Ti з надлишком бору проти стехіометрії TiB<sub>2</sub>.

Враховуючи отримані нами раніше [4] дані про утворення за рахунок реакційної взаємодії компонентів системи TiB<sub>2</sub>—Al—cBN твердого розчину Ti<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>B<sub>2</sub>, було доцільно дослідити, чи реалізується подібний механізм утворення таких твердих розчинів в системі cBN—TiC—Al, де тугоплавка сполука представлена не диборидом, а карбідом титану. В першу чергу доцільним було дослідження зразків, які за складом шихти і *p*, *T*-параметрами спікання близькі до композиту киборит-3 [1].

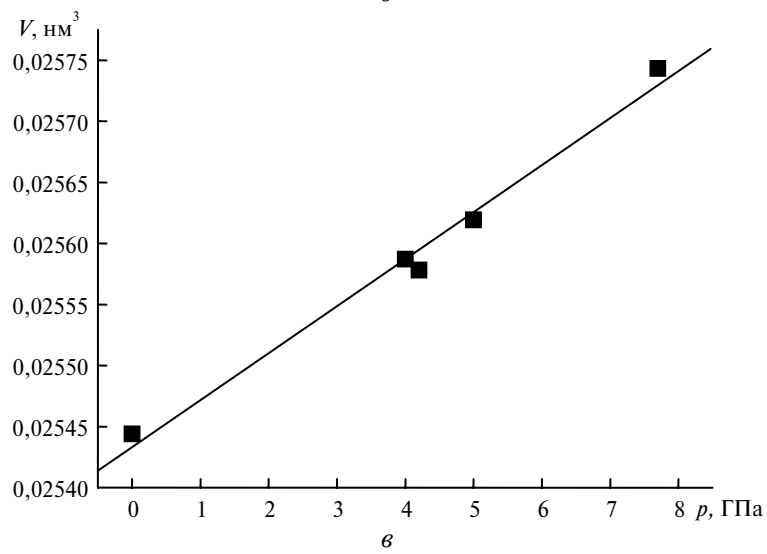
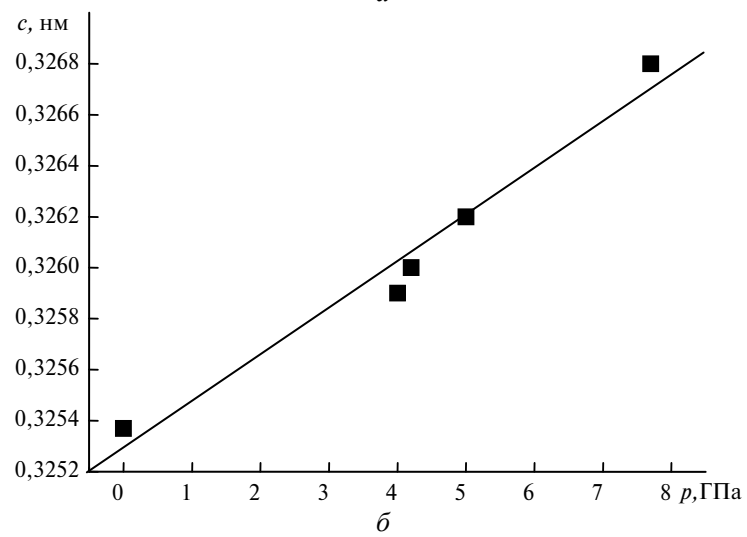
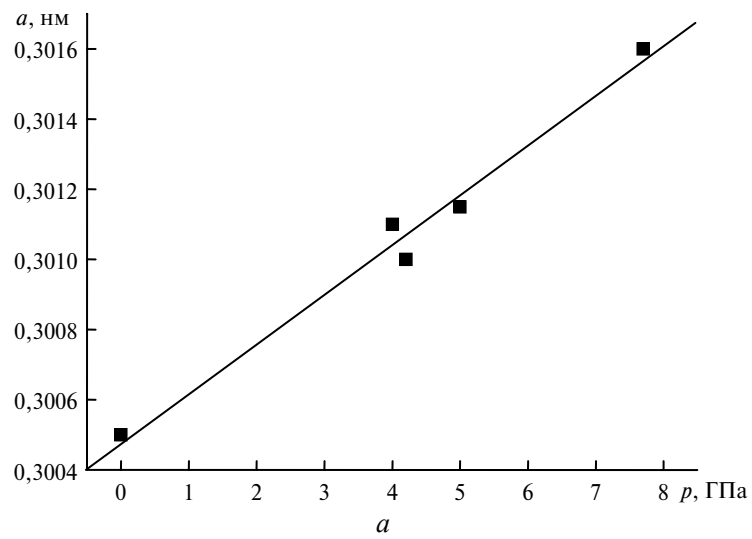


Рис. 1. Залежності періодів ( $a$ ,  $b$ ) та об'єму ( $v$ ) кристалічної ґратки  $\text{AlB}_2$  від тиску.

## Методики експериментів

**Вихідні порошки.** Для приготування шихти використовували порошок кубічного нітриду бору марки КМ 14/10 (середній розмір частинок  $d_{\text{avg}} = 9,9$  мкм, питома поверхня  $\sigma = 0,59$  м<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>), алюмінію марки АП (з максимальним розміром частинок  $d_{\text{max}} \approx 80$  мкм) і карбіду титану марки “х.ч.” виробництва Донецького заводу хімічних реактивів.

Порошок TiC піддавали додатковому розмелу протягом 3 хв у планетарному активаторі АПФ фірми “Гефест” (Росія). Після розмелу його дисперсність і питома поверхня складала:  $d_{\text{avg}} = 0,316$  мкм,  $\sigma = 21,5$  м<sup>2</sup>/см<sup>3</sup> (ці дані отримані на приладі фірми SESHIN із лазерним датчиком LMS-30).

**Виготовлення зразків.** Дослідження взаємодії компонентів в системі cBN—Al—TiC проводили на зразках, виготовлених з шихти cBN + 8 % Al + 26 % TiC спіканням за двохстадійним режимом, а саме: попереднє просочення алюмінієм при температурі 1300 К під тиском 2,5 ГПа; завершальне спікання при температурі 1750 К під тиском 4,2 ГПа. Для спікання були використані апарати високого тиску (АВТ) типу “ковадло з заглибленням” (КЗ) двох конструкцій [15]: КЗ-55 — сталевий апарат з діаметром заглиблення 55 мм, що забезпечує теплові поля з низькими градієнтами температур (~ 3 К/мм по діаметру, ~ 3,5 К/мм по висоті) та КЗ-35 — твёрдосплавний апарат з діаметром заглиблення 35 мм, що забезпечує теплові поля з більш високими градієнтами температур (~ 8 К/мм по діаметру, ~ 10 К/мм по висоті).

В схемах зборки робочого об'єму АВТ шихта безпосередньо контактувала з графітовим нагрівником. Після спікання поверхню зразків відчищали від графіту і зразки шліфували алмазним інструментом для надання їм форми кубів з ребром 10 мм або плоско-паралельних пластин діаметром 9,5 мм та висотою 3,2 мм.

**Рентгеноструктурні дослідження.** Після спікання зразки досліджували методами рентгенівського фазового та рентгеноструктурного аналізів. Дифрактограми від поверхні пластин записували на автоматизованому дифрактометрі ДРОН-3 (мідне фільтроване випромінювання) в дискретному режимі: крок сканування — 0,05°, експозиція в кожній точці — 4 с, кутовий інтервал  $2\theta = (24—140)^\circ$ . Первинну обробку дифракційних даних (положення центрів ваги  $K\alpha_1$  піків та значення їх інтегральних інтенсивностей) проводили за методом повнопрофільного аналізу [16]. Якісний і кількісний фазовий аналіз (з уточненням за методом найменших квадратів періодів кристалічних ґраток кожної з ідентифікованих фазових складових), а також уточнення параметрів кристалічних структур диборидів (коефіцієнтів заповнення в структурі типу  $\text{AlB}_2$  правильної системи точок  $1(a)$  атомами титану і алюмінію та правильної системи точок  $2(d)$  атомами бору і азоту) виконували за допомогою комплексу програм [16]. Коректність виконаних розрахунків контролювали значенням фактора розбіжності  $R$ .

## Результати експериментального дослідження та їх аналіз

**Композити системи cBN—Al—TiC.** За даними рентгенівського фазового аналізу зразки композитів цієї системи багатофазні і в основному містять cBN, TiC, AlN, а також диборид металу структурного типу  $\text{AlB}_2$  ( $\text{MeB}_2$ ) (рис. 2). Значення періодів ґратки дибориду  $\text{MeB}_2$  в досліджених композитах киборит-3 приведені в табл. 2.

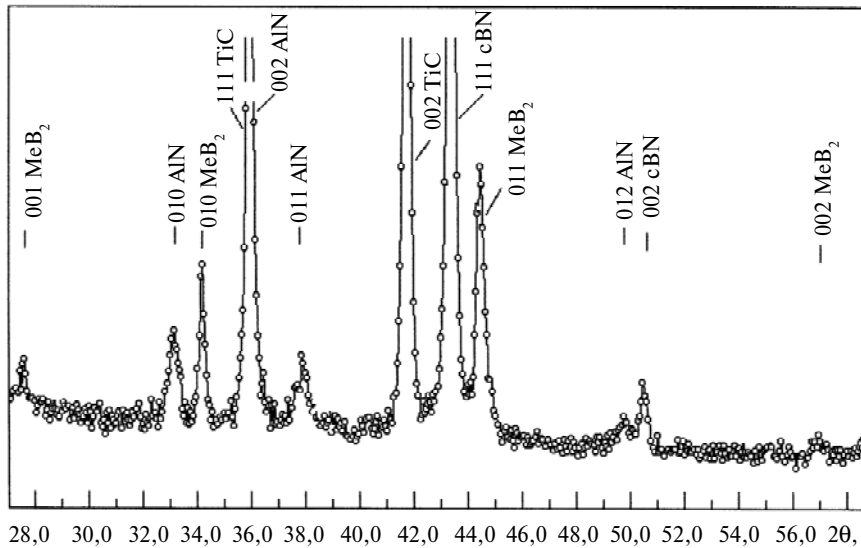


Рис. 2. Типова дифрактограма від полікристалу, отриманого спіканням при високому тиску шихти cBN + 26 % TiC + 8 % Al.

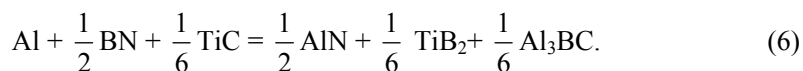
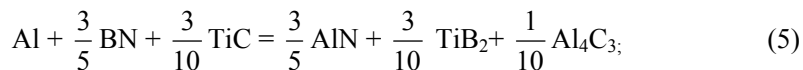
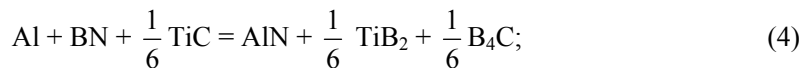
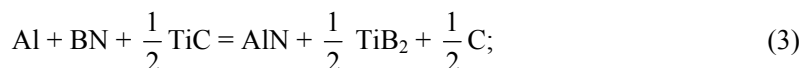
**Таблиця 2. Періоди і об'єм кристалічної ґратки дибориду MeB<sub>2</sub> в композитах системи cBN—Al—TiC (киборит-3), отриманих в АВТ різного типу**

Шифр	Тип АВТ	Форма зразків	a, нм	c, нм	V, нм <sup>3</sup>
K3-1	K3-55	Куб, ребро 10 мм	0,30306(3)	0,32345(4)	0,02573(1)
K3-2			0,30322(6)	0,32343(8)	0,02575(2)
K3-3			0,30298(9)	0,32380(15)	0,02574(3)
1	K3-35	Пластина, діаметр 9,5 мм, висота 3,2 мм	0,30317(7)	0,32309(14)	0,02572(2)
2			0,30306(9)	0,32327(18)	0,02571(3)
3			0,30293(3)	0,32378(4)	0,02573(1)
4			0,30342(9)	0,32343(14)	0,02579(3)
5			0,30342(9)	0,32343(14)	0,02579(3)
6			0,30327(7)	0,32291(9)	0,02572(3)
7			0,30306(3)	0,32345(4)	0,02573(1)

Раніше [17] при спіканні в умовах високого тиску шихти cBN—TiC диборид титану TiB<sub>2</sub> (або диборид MeB<sub>2</sub>) в продуктах спікання ідентифіковано не було. Якщо припустити, що в системі cBN—Al—TiC реакція, в результаті якої утворюється диборид, відбувається лише між кубічним нітридом бору та алюмінієм (без участі карбіду титану), то фаза MeB<sub>2</sub> має бути диборидом алюмінію:



Утворення дибориду титану може відбуватися за будь-якою з наведених нижче реакцій (3)—(6), перевага певної з них залежить від термодинамічних і кінетичних умов:



Значення періодів ґраток дибориду в продуктах синтезу (табл. 2) суттєво відрізняються від значень періодів ґратки  $\text{AlB}_2$  (див. табл. 1) і дещо перевищують значення періодів ґратки  $\text{TiB}_2$  у вихідному порошку [4]. Аналіз наведених в табл. 2 значень показує, що періоди і об'єм кристалічної ґратки дибориду  $\text{MeB}_2$ , який утворюється в зразках киборита-3 в результаті реакційної взаємодії компонентів шихти, змінюються в такому діапазоні:  $a = (0,3022—0,3034)$  нм,  $c = (0,3229—0,3238)$  нм,  $V = (0,02571—0,02579)$  нм<sup>3</sup>. Наявність залежності періодів ґратки цієї фази від технологічних умов отримання композитів (а саме, більший розбіг значень періодів ґраток при спіканні в температурних полях з високими градієнтами) спонукала нас провести ретельне рентгеноструктурне дослідження кристалічної структури цього дибориду для визначення характеру розміщення компонентів за правильними системами точок просторової групи  $P6/mmm$ .

Оскільки значення періоду  $a$  кристалічних ґраток фаз  $\text{MeB}_2$  в усіх досліджених продуктах синтезу (див. табл. 2) не наближалися до значення періоду ґратки  $\text{AlB}_2$  (що є характерним для утворення твердих розчинів заміщення [4]), а навпаки, віддалялися від них, то структурні розрахунки проводили за двома найбільш вірогідними моделями:

1. В структурі типу  $\text{AlB}_2$  правильна система точок  $2(d)$  повністю зайнята атомами бору, а атоми титану та алюмінію статистично розподілені за правильною системою точок  $1(a)$ .

2. Атоми титану та алюмінію в структурі типу  $\text{AlB}_2$  статистично розміщені за правильною системою точок  $1(a)$ , а атоми бору та іншого легкого компонента (вуглецю, азоту, кисню) статистично розподілені за правильною системою точок  $2(d)$ .

Розрахунки за другою моделлю проводили, розміщуючи в графітоподібних сітках ( $2(d)$ ) поряд з бором азот. При цьому вважали, що кристалічні структури бездефектні (вакансій немає). Очевидно, що розрахунки для кожної зі зазначених моделей привели до одного і того ж значення фактора розбіжності, але результати заповнення відповідними атомами правильних систем точок  $1(a)$  та  $2(d)$  виявилися різними (табл. 3).

З використанням даних (табл. 2, 3) побудовано графіки залежностей періодів кристалічних ґраток твердого розчину  $\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x}\text{B}_2\text{N}_{2(1-y)}$  від вмісту в ньому алюмінію (при побудові графіків враховано результати розрахунків за варіантом 2) (рис. 3). Дані для фаз 100 %  $\text{TiB}_2$  і 100 %  $\text{AlB}_2$  взяті з табл. 1.

Таким чином, серед можливих продуктів реакцій (2—6) в досліджених зразках не виявлено ні фази  $\text{AlB}_2$ , ні фази  $\text{TiB}_2$ . Замість них в усіх досліджених зразках за даними рентгеноструктурного дослідження поряд з

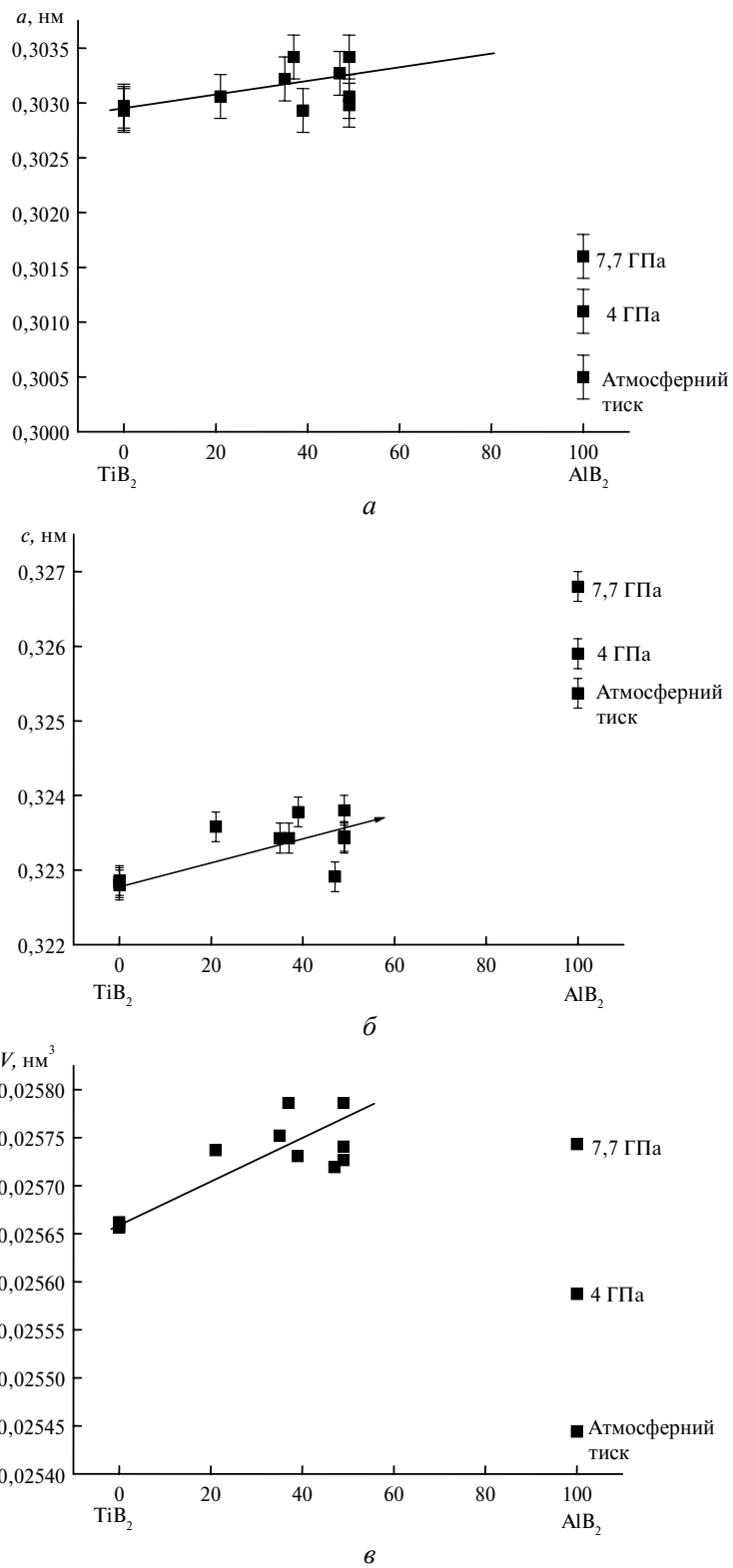


Рис. 3. Залежності періодів ( $a$ ,  $b$ ) та об'єму ( $v$ ) кристалічної ґратки твердого розчину  $Ti_xAl_{1-x}B_2N_{2(1-y)}$  від вмісту в ньому алюмінію.

AlN присутній твердій розчин  $Ti_xAl_{1-x}B_2$ . Наявність же в окремих зразках невеликої кількості вільного вуглецю,  $B_4C$ ,  $Al_4C_3$  або  $Al_3BC$  вказує на можливість певного вкладу реакцій (3)—(6) при термодинамічних параметрах спікання (4,2 ГПа, 1750 К).

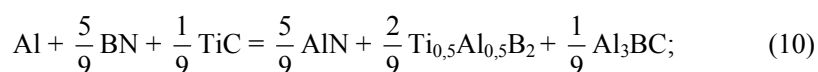
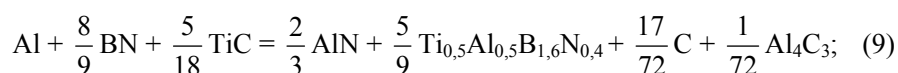
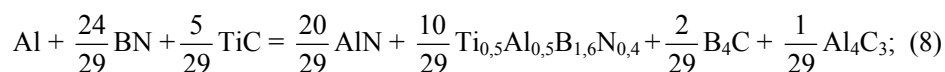
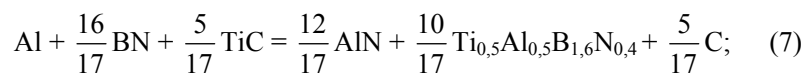
Розрахунки формульного складу (див. табл. 3) показали, що при реакційному спіканні шихти cBN—Al—TiC з попереднім просоченням і параметрами завершальної стадії  $p = 4,2$  ГПа,  $T = 1750$  К утворюється диборид титану/алюмінію майже еквімолярного складу ( $\sim Ti_{0,46}Al_{0,54}B_2$ ). Розбіг між результатами для окремих зразків, отриманих в АВТ КЗ-35, пов'язаний з тим, що градієнти температур, як відомо, суттєво впливають на умови масопереносу елементів в розплаві.

**Таблиця 3. Результат уточнення складу бориду  $Ti_xAl_{1-x}B_{2y}N_{2(1-y)}$  методом рентгеноструктурного аналізу**

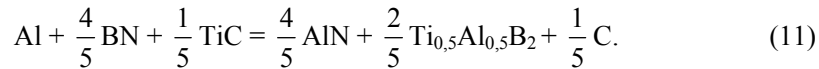
Шифр	Результат уточнення складу бориду $Ti_xAl_{1-x}B_{2y}N_{2(1-y)}$						R
	Варіант 1, $y = 1$		Варіант 2, $y \neq 1$				
	$Ti_x$	$Al_{1-x}$	$Ti_x$	$Al_{1-x}$	$B_y$	$N_{1-y}$	
K3-1	0,41(2)	0,59(2)	0,51(2)	0,49(2)	0,45(6)	0,55(6)	0,12
K3-2	0,46(3)	0,54(3)	0,65(2)	0,35(2)	0,92(6)	0,08(6)	0,11
K3-3	0,51(3)	0,49(3)	0,51(3)	0,49(3)	1,00(6)	0,00(6)	0,10
Середнє*	0,46±0,04	0,54±0,04	0,56±0,06	0,44±0,06	—	—	—
2	0,46(2)	0,54(2)	0,79(2)	0,21(2)	0,82(5)	0,18(5)	0,12
3	0,43(2)	0,57(2)	0,61(3)	0,39(3)	0,78(5)	0,22(5)	0,12
4	0,21(4)	0,79(4)	0,51(2)	0,49(2)	0,80(6)	0,20(6)	0,11
5	0,63(2)	0,37(2)	0,63(2)	0,37(2)	1,00(4)	0,00(4)	0,08
7	0,53(2)	0,47(2)	0,53(2)	0,47(2)	1,00(4)	0,00(4)	0,10
Середнє*	0,45±0,08	0,55±0,08	0,61±0,06	0,39±0,06	—	—	—

\* Дисперсія середніх значень розрахована при довірчій ймовірності  $p = 0,68$ , коефіцієнтах Ст'юдента  $t = 1,31$  і  $t = 1,13$  відповідно для  $n = 3$  і  $n = 5$ .

Твердий розчин диборидів алюмінію і титану утворюється, якщо одночасно з реакцією (2) відбувається одна (а можливо і декілька) з реакцій (3)—(6). Наведемо приклади можливих реакцій при утворенні дибориду еквімолярного складу в продуктах реакції шихти cBN + 8 % Al + 26 % TiC. Ці реакції отримані в результаті суперпозиції реакції (2) з реакціями (3)—(6), які проходять з утворенням вільного вуглецю або його сполук  $B_4C$ ,  $Al_4C_3$  і  $Al_3BC$ :







За даними фазового аналізу зразки містять продукти реакцій (7)—(11) і залишок з загального вмісту вихідних складових шихти — нітриду бору і карбіду титану (табл. 4).

**Таблиця 4. Вміст фаз (% за масою) в зразках після спікання шихти cBN + 26 % TiC + 8 % Al згідно балансу маси в реакціях (7)—(11)**

Реакція	cBN	TiC	AlN	MeB <sub>2</sub>	C	B <sub>4</sub> C	Al <sub>4</sub> C <sub>3</sub>	Al <sub>3</sub> BC	
				Ti <sub>0,5</sub> Al <sub>0,5</sub> B <sub>1,6</sub> N <sub>0,4</sub>					
7	59,07	20,78	8,58	10,52	1,05	—	—	—	
8	59,91	22,94	8,38	6,17	—	1,13	1,47	—	
9	59,46	21,07	8,10	9,94	0,84	—	0,59	—	
				Ti <sub>0,5</sub> Al <sub>0,5</sub> B <sub>2</sub>					
10	61,91	24,03	6,75	3,89	—	—	—	3,42	
11	60,11	22,45	9,72	7,00	0,71	—	—	—	

Представлені в табл. 4 результати показують, що в залежності від кінетичних умов, які визначають переважні напрямки реакційної взаємодії, фазовий склад зразків може змінюватися. Відносно стабільними залишаються тільки вміст фаз високої твердості — кубічного нітриду бору (59—62 %) і карбіду титану (21—24 %). Саме вони разом забезпечують високу твердість композитів  $HV = 27$  ГПа. Продукти реакційної взаємодії розташовані в основному на міжфазних границях. Вони забезпечують релаксацію напруг і запобігають утворенню тріщин. В краєвих дослідних зразках таких композитів тріщиностійкість складала 8—9 МПа·м<sup>1/2</sup> [18].

Вміст основних фаз (нітриду алюмінію і складного дибориду) в складі зв'язуючої кераміки може змінюватися. Так, для реакцій (7)—(11) відношення AlN : MeB<sub>2</sub> знаходиться в межах 0,8—1,7 (див. табл. 4). Якщо врахувати, що при дисоціації нітриду бору в умовах високого тиску азот не накопичується в розплаві алюмінію (як це відбувається для бору), а входить до складу конденсованих фаз, то невисокому вмісту нітриду алюмінію відповідають варіанти реакцій, при яких азот входить до складу твердого розчину (Ti<sub>0,5</sub>Al<sub>0,5</sub>B<sub>0,8</sub>N<sub>0,2</sub>), а високому вмісту нітриду алюмінію — реакції з утворенням сполук бору (B<sub>4</sub>C, Al<sub>3</sub>BC). Слід зазначити також, що вміст сполук вуглецю в зв'язуючій кераміці (AlN—MeB<sub>2</sub>) складає 4—25 %, хоча доля цих карбідів в складі композиту в цілому невелика (див. табл. 4).

Фаза Al<sub>3</sub>BC, що утворюється в результаті реакції (10), позитивно впливає на абразивні властивості композитів. Раніше при дослідженні системи cBN—C—Al [19] нами було показано, що це відбувається за рахунок релаксації тріщин в локальних об'ємах міжфазних границь cBN—Al<sub>3</sub>BC—алмаз.

Нарешті, про вплив термодинамічних параметрів спікання на склад диборидів. В [4] при спіканні шихти cBN—Al на підкладці TiB<sub>2</sub> з попереднім просоченням і більш високих параметрах завершальної стадії ( $p = 7,7$  ГПа,  $T = 2300$  К) в шарі cBN ідентифікували диборид складу Ti<sub>0,76</sub>Al<sub>0,24</sub>B<sub>2</sub>, тобто диборид зі значно меншим вмістом алюмінію. Можна припустити, що в даній роботі і в [4] серед багатьох факторів впливу на склад твердих розчинів Ti<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>B<sub>2</sub> одним з найбільш важливих є наближення області термодинамічних параметрів спікання до наявних на діаграмах стану систем Al—B і

Ti—B [5, 7, 10] областей кристалізації диборидів алюмінію або титану з розплаву. Детальна перевірка цієї гіпотези, а також дослідження впливу фаз  $Ti_xAl_{1-x}B_2yN_{2(1-y)}$  на фізико-механічні властивості композитів дозволили б цілеспрямовано формувати в композитах кубічного нітриду бору з тугоплавкими сполуками титану твердий розчин певного складу.

### Висновки

Методами рентгенівського фазового та рентгеноструктурного аналізів показано, що в продуктах реакційної взаємодії при високому тиску ( $p = 4,2$  ГПа,  $T = 1750$  К) компонентів шихти cBN + 8 % Al + 26 % TiC поряд з нітридом алюмінію AlN утворюється диборид, який є твердим розчином на основі дибориду титану (алюмінію). Склад цього твердого розчину при низьких градієнтах температур в реакційному об'ємі АВТ наближений до еквімолярного  $\sim Ti_{0,46}Al_{0,54}B_2$ . Приймаючи до уваги залежності періодів ґраток твердого розчину від вмісту в ньому алюмінію, показано, що найбільш імовірним утворення в системі cBN—Al—TiC твердого розчину  $Ti_xAl_{1-x}B_2yN_{2(1-y)}$ , в якому атоми титану та алюмінію формують каркас, а атоми бору та азоту статистично розподілені в графітоподібних сітках.

1. Новиков Н. В., Шульженко А. А., Беженар Н. П. и др. Поликристаллические материалы на основе кубического нитрида бора // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр. — Киев: ИСМ НАН Украины, 2005. — С. 122—128.
2. Гарбуз Т. О., Криштова О. В., Беженар М. П. та ін. Фізико-хімічна взаємодія в системах cBN—TiB<sub>2</sub>—Al, cBN—ZrN—Al при спіканні під високим тиском і властивості одержаних композитів // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. — Вып. 10. — Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2007. — С. 320—327.
3. Беженар Н. П., Божко С. А., Гарбуз Т. А. и др. Спекание при высоких давлениях порошков cBN с добавками тугоплавких соединений // Физика и техника высоких давлений. — 2007. — 17, № 2. — С. 86—95.
4. Беженар Н. П., Божко С. А., Гарбуз Т. А. и др. Особенности кристаллической структуры диборида титана, образующегося в сверхтвердых композитах системы cBN—Al—TiB<sub>2</sub> // Сверхтв. материалы. — 2008. — № 3. — С. 92—95.
5. Кузьма Ю. Б., Чабан Н. Ф. Двойные и тройные системы, содержащие бор: Справ. изд. — М.: Металлургия, 1990. — 320 с.
6. Драчинский А. С., Коржова Н. П., Карпец М. В. и др. Влияние термической обработки на структуру и свойства спеченного материала Al—TiB<sub>2</sub> // Электронная микроскопия и прочность материалов. — Киев: ИПМ НАН Украины, 2006. — С. 147—150.
7. Кислый П. С., Неронов В. А., Прихна Т. А., Бевза Ю. В. Бориды алюминия. — Киев: Наук. думка, 1990. — 192 с.
8. Burkhard U., Gurin V., Haarmann F. et al. On the electronic and structural properties of aluminium diboride Al<sub>0,9</sub>B<sub>2</sub> // Solid State Chemistry. — 2004. — 177. — P. 389—394.
9. Беженар Н. П., Божко С. А., Белявина Н. Н. и др. Кристаллическая структура диборида алюминия в композитах КНБ, полученных реакционным спеканием при высоких давлениях // Доп. НАН України. Матеріалознавство. — 2007. — № 9. — С. 76—80.
10. Серебрякова Т. И., Неронов В. А., Пешев П. Д. Высокотемпературные бориды. — М.: Металлургия. Челябин. отд-ние, 1991. — 368 с.
11. Pierson H. O., Mullendore A. W. The chemical vapor deposition of TiB<sub>2</sub> from diborane // Thin Solid Films. — 1980. — 72, N 3. — P. 511—516.
12. Кузьма Ю. Б. Кристаллохимия боридов. — Львов: Вища школа, 1983. — 160 с.
13. Lundstrom T. Preparation and crystal chemistry of some refractory borides and phosphides // Arkiv. Kemi. — 1969. — 31. — P. 227—266.
14. Тимофеева И. И. Влияние высоких давлений на металлоподобные бориды // Влияние высоких давлений на вещество. Т. 1. Влияние высоких давлений на структуру и свойства веществ. — Киев: Наук. думка, 1987. — С. 77—85.
15. Боримский А. И., Новиков Н. В. Аппараты высокого давления для синтеза и спекания сверхтвердых материалов // Сверхтвердые материалы. Получение и применение. В 6 т. Т. 1. Синтез алмаза и подобных материалов. — Киев, 2003. — С. 29—96.

16. Марків В. Я., Білявина Н. М. Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // Тез. доп. Другої міжнар. конф. "Конструкційні та функціональні матеріали". КФМ 97. — Львів, 1997. — С. 260—261.
17. Беженар Н. П., Божко С. А., Білявина Н. Н., Марків В. Я. Физико-химическое взаимодействие сфалеритного нитрида бора с карбидом титана при спекании в условиях высокого давления // Сверхтв. материалы. — 1996. — № 6. — С. 54—61.
18. Беженар М. П., Шульженко О. О., Боженок В. М. та ін. Нова продукція PCBN — свердла з двошарового композита кубічного нітрида бору // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.— Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2007. — Вып. 10. — С. 184—188.
19. Беженар М. П., Божко С. А., Білявина Н. М. та ін. Фазовий склад композитів, отриманих реакційним спіканням в системі кубічний нітрид бору—алмаз—алюміній при високому тиску // Сверхтв. материалы. — 2007. — № 6. — С. 27—37.

Інститут надтвердих матеріалів  
ім. В. М. Бакуля НАН України  
Київський національний ун-т  
ім. Тараса Шевченка

Надійшла 18.03.08