

efficiency significantly exceed the BH group material like Borsinit and not inferior the ceramic of BL group CBN100 type (SECO).

Key words: *cubic boron nitride, titanium carbide, silicon nitride, high pressure, high temperature, sintering, ceramic-matrix composite, cutting tool.*

Література

1. Costes J.P., Guillet Y., Poulachon G., Dessoly M. Tool-life and wear mechanisms of CBN tools in machining of Inconel 718 // Intern. J. of Machine Tools & Manufacture. – 2007. – V. 47. – P. 1081–1087.
2. Chou Y. K. Hard turning of M50 steel with different microstructures in continuous and intermittent cutting // Wear. – 2003. – V. 255. – P. 1388–1394.
3. Chou Y. K., Evans C. J. Cubic boron nitride tool wear in interrupted hard cutting // Wear. – 1999. – V. 225–229. – P. 234–245.
4. Diniz A. E., Gomes D. M., Braghini A. Jr. Turning of hardened steel with interrupted and semi-interrupted cutting // Mater. Processing Technol. – 2004. – V. 129, N2. – P. 240–248.
5. Halpin T., Byrne G., Barry J., Ahearne E. The performance of polycrystalline cubic boron nitride tools in continuous, semi-interrupted, and interrupted hard machining // Proc. IMechE. – 2009. – V. 223. – Part B: J. Eng. Manufacture. – P. 947–953.
6. Инфильтрационные явления в условиях высокого давления при спекании кубического нитрида бора / И. А. Петруша, М. В. Никишина, И. А. Боримский и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2009. – Вып. 12. – С. 265–270.
7. Никишина М. В., Петруша И. А., Смирнова Т. И. Высокотемпературное спекание кубического нитрида бора с участием механизма рекристаллизационной ползучести // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2013. – Вып. 16. – С. 280–287.
8. Погребняк А. Д., Шпак А. П., Азаренков Н. А., Береснев В. М. Структура и свойства твёрдых и сверхтвёрдых нанокомпозитных покрытий // Успехи физ. наук. – 2009. – Т. 179, № 1. – С. 35–64.

Поступила 19.06.14

УДК 661.657.5

Т. А. Гарбуз, канд. техн. наук

Институт сверхтвёрдых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СВЕРХТВЕРДЫХ КОМПОЗИТОВ В СИСТЕМЕ cBN-B₆O-Al

Приведены результаты исследования композитов, полученных в системе cBN-B₆O-Al при спекании в аппаратах высокого давления типа «чечевица» при 4,2 ГПа и 1750 К. Установлено, что реакционное взаимодействие происходит с участием всех компонентов шихты. Определено оптимальное содержание субоксида бора в шихте – до 10 мас. %, при содержании 10 мас. % Al

Ключевые слова: *кубический нитрид бора (cBN), субоксид бора (B₆O), аппарат высокого давления (АВД) типа «чечевица», сверхтвёрдая фаза, параметры кристаллической решетки, твердость, плотность.*

Введение

Поликристаллические сверхтвердые материалы на основе кубического нитрида бора (PCBN) широко известны как инструментальные материалы высокой твердости, термостойкости, теплопроводности, химически инертные к железоуглеродистым сплавам. Такие свойства предопределяют эффективное применение поликристаллов на основе cBN для обработки закаленных сталей и чугунов, когда их нельзя заменить более твердыми алмазными материалами, и их успешное конкурентное соотношение с оксидной керамикой и твердыми сплавами. Получают такие материалы спеканием при высоком давлении и высокой температуре (НРНТ) порошков кубического нитрида бора с добавками. Спектр добавок – металлы (Al, Ti, Co и др.) и тугоплавкие бескислородные соединения (TiN, TiC, TiCN, WC и др.). Кислород способствует фазовому превращению cBN в hBN, поэтому соединения кислорода как добавки используют редко, но иногда такой опыт успешный. Так, зарубежные исследователи [1] в системе Al₂O₃-cBN получили композит твердостью 26 ГПа и трещиностойкостью до 4,1 МПа·м^{1/2}. Успешнее оказались опыты в системе cBN-Al₆O [2], когда при высоком давлении (6 ГПа) получили материал твердостью 46 ГПа.

В последнее время синтезированы новые сверхтвердые фазы: cBC_xN, cBC₅, γ-B₂₈, B₆O [3] и др., основные характеристики которых приведены в табл. 1.

Таблица 1. Физико-механические характеристики сверхтвердых фаз на основе бора [4–6]

Сверхтвердая фаза	cBN	B ₁₃ N ₂	B ₄ C	cBC ₅	BC _x	B ₆ O	β-B ₂ O ₃
Твердость HV, ГПа	62	40	45; 38	71	–	38; 40–45	16
Твердость HKN, ГПа	44	–	–	–	–	–	–
Трещиностойкость K _{1c} , МПа·м ^{1/2}	3,0; 6,8	–	3–4	9,5	–	4,5	–
Плотность ρ, г/см ³	3,489	2,666	2,487	3,267	–	2,620	3,111
Модуль Юнга E, ГПа	909	–	–	–	–	–	–
Модуль объемного сжатия K, ГПа	377; 395	200	245; 199	335	20–30	181	170

Субоксид бора B₆O является одним из сверхтвердых соединений бора. Твердость по Виккерсу B₆O составляет 40–45 ГПа; при этом B₆O имеет повышенную трещиностойкость (4,5 МПа·м^{1/2}), низкую плотность (2,62 г/см³), высокую химическую стойкость в агрессивной жидкости или окислительной атмосфере. Такие высокие физико-химические свойства субоксида бора обеспечивают короткие и сильные ковалентные связи в кристаллической решетке [6].

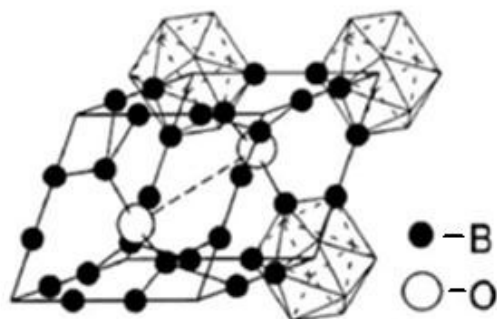


Рис. 1. Кристаллическая структура фазы B₆O [7]

Структура субоксида бора (B₆O) относится к типу α-B₁₂ и пространственной группе R-3m (тригональная сингония a = 0,53902 нм, c = 1,23125 нм). У B₆O сложная кристаллическая структура – в вершинах ромбоэдрической решетки размещены 8 икосаэдров, каждый икосаэдр состоит из 12 атомов бора, два атома кислорода расположены в промежутках вдоль ромбоэдрического направления (рис. 1).

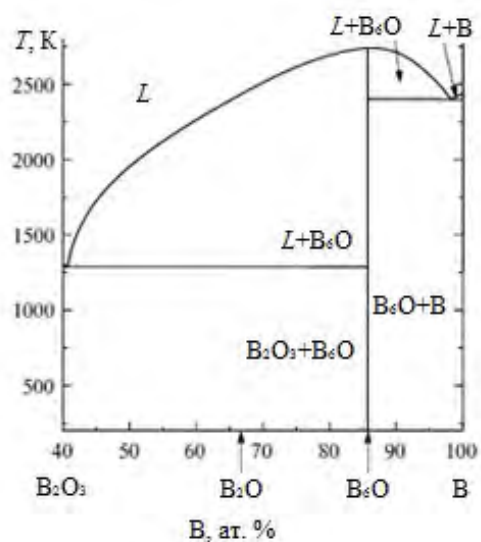


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы $B-B_2O_3$ при 5 ГПа [3]

Фазовая диаграмма системы $B-B_2O_3$, полученная при 5 ГПа, показана на рис. 2 [3]. Согласно фазовой диаграмме субоксид бора устойчив до температуры выше 2500 К и не имеет области гомогенности. Однако, B_6O – нестехиометрическое соединение с широкой областью гомогенности при атмосферном давлении 0,72–0,839 [6], а при высоком давлении можно получить почти стехиометрическую фазу $B_6O_{0,95}$ (5 ГПа; 1700 °С) [6]. Содержание кислорода в субоксиде бора влияет на параметры кристаллической решетки фазы (табл. 2). Объем кристаллической решетки уменьшается по мере приближения к стехиометрическому составу субоксида бора.

Таблица 2. Гомогенность фазы субоксида бора

Фаза	c/a	V , нм ³	Условия получения	Литературный источник
$B_6O_{0,72}$	2,301	0,30744	Давление окружающей среды	Lundstrom, Bolmgren (1994 г.)
$B_6O_{0,76}$	2,297	0,30753		M. Kobayashi et al. (1993 г.)
$B_6O_{0,77}$	2,295	0,30777		H. Hubert et al. (1998 г.)
$B_6O_{0,78}$	2,289	0,30915		Lundstrom, Andreev (1996 г.)
$B_6O_{0,839}$	2,293	0,30852		Lundstrom, Andreev (1996 г.)
$B_6O_{0,89}$	2,286	0,30953	5,5 ГПа, 1800 °С	H. Hubert et al. (1998 г.)
$B_6O_{0,95}$	2,284	0,30978	5,5 ГПа, 1700 °С	
B_6O_x $x < 1$	2,284	0,31760	3,5 ГПа, 1200 °С	X. Liu et al. (1995 г.)
B_6O_x $x < 1$	2,296	–	Давление окружающей среды	Shabalala (2007 г.)

Зависимость теоретической плотности (данные взяты с International Centre for Diffraction Data (ICDD) card) от содержания кислорода x в B_6O_x показана на рис. 3. Как видим с увеличением содержания кислорода повышается теоретическая плотность. Установлено [8, 9], что присутствие соединения B_2O_3 в исходном порошке субоксида бора может снижать плотность спеченных компактов. Теоретическая плотность субоксида бора зависит от стехиометричности фазы: наиболее плотный материал получается при приближении к стехиометрии соединения.

Сопоставив известные данные плотности субоксида бора и график на рис. 3, установили, что плотность $2,62 \text{ г/см}^3$ несколько завышена, а это означает, что в расчетах не учитывали стехиометрию фазы.

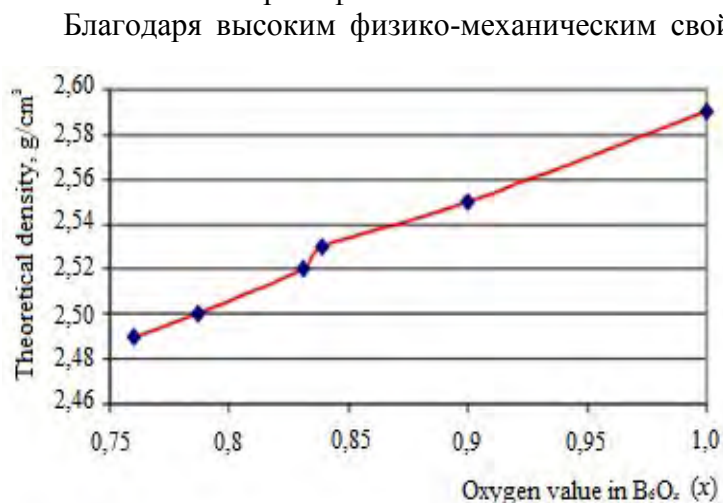


Рис. 3. Зависимость теоретической плотности субоксида бора от x в B_6O_x [6]

Благодаря высоким физико-механическим свойствам (твердость, трещиностойкость, тугоплавкость) субоксид бора является перспективным инструментальным материалом в соответствии с требованием высокой абразивной износостойкости. Характеристики спеченных композиционных материалов на основе субоксида бора приведены в табл. 3. В таких материалах можно достичь высокой твердости (до 46 ГПа); при этом трещиностойкость составляет $\sim 1,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$. Оптимальное содержание сверхтвердого соединения (сBN, V_4C) – 40 мас. %.

В данной работе рассмотрим формирование структуры и свойств материала системы сBN- B_6O -Al при спекании в условиях высокого давления.

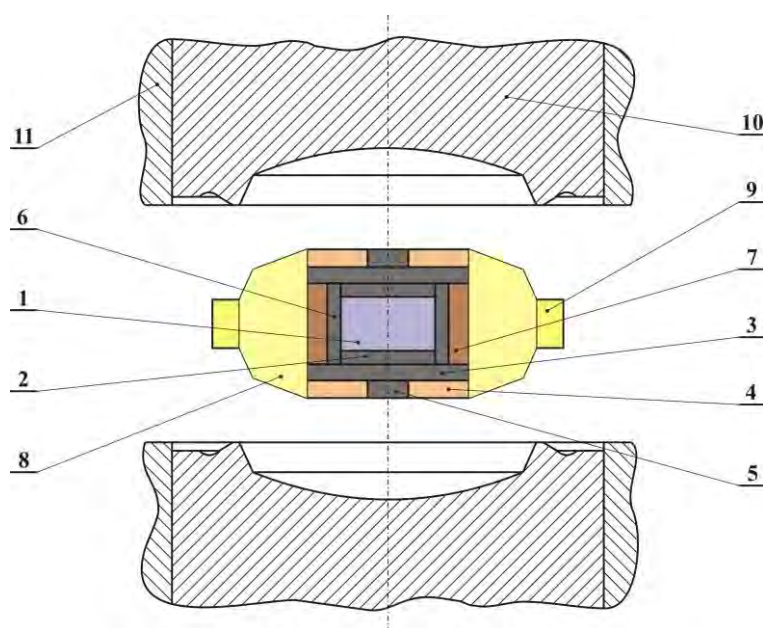


Рис. 4. Схема аппарата высокого давления типа «чечевица»: 1 – шихта для спекания; 2, 3 – прессованные диски с графита; 4 – шайба с литографского камня; 5 – торцевой нагреватель; 6 – трубчатый графитовый нагреватель; 7 – втулка с пирофиллита; 8 – контейнер с литографского камня; 9 – муфта (полихлорвинил); 10 – матрица (Р6М5 или P18); 11 – блок скрепляющих колец

Материалы и методы исследования

В настоящей работе использовали порошки сBN марки КМ 10/7 (средний размер зерен $d = 8 \text{ мкм}$), алюминия фракции -80 ($d = 26 \text{ мкм}$) и субмикронного B_6O ($d = 0,5 \text{ мкм}$). Образцы получали реакционным спеканием гомогенной смеси в аппарате высокого давления типа «наковальня с углублением» («чечевица») (рис. 4) при давлении 4,2 ГПа и температуре 1750 К.

Полученные образцы подготовили к структурным исследованиям путем алмазного шлифования и полировки с такими конечными размерами: диаметром 10 мм и высотой 4 мм. Фазовый состав и структуру образцов исследовали методами рентгеноструктурного анализа (ДРОН-3, $\text{CuK}\alpha$ -излучение) и электронной микроскопии (Zeiss Ultra plus, Польша, UNIPRESS).

Таблица 3. Композиционные материалы на основе субоксида бора

Характеристика	Материал			
	B_6O-B_4C	B_6O-cBN	$B_6O-xC_{алмаз}$ ($x = 0-80$ об. %)	$B_6O-Al_2O_3$
Условия получения:				
давление p	4 ГПа	6 ГПа	3-5 ГПа	B_6O покрывали порошком Al_2O_3 в разном количестве.
температура T	1800 °C	1800 °C	1400-1800 °C	Горячее прессование. Атмосфера аргона; 50 МПа; 1900 °C; 20 мин
время τ	20 мин	-	-	
Количество сверхтвердой фазы, % об.	30	40	60	2,2 Al / 3,7 Al / 5,6 Al (об. %)
Размер зерен B_6O / сверхтвердой фазы, мкм	-	1,5 / 0,5	- / 0,25	3,5 (покрытого B_6O)
Твердость HV, ГПа	46 (200 г)	46	60 (200 г)	29,3 / 28,2 / 27,8 (5 кг)
Трещиностойкость K_{Ics} МПа·м ^{1/2}	1,0	1,5	-	3,11 / 3,23 / 3,37
Литературный источник	[10]	[2]	[12]	[9]
Примечание	Новые фазы не образовывались	-	-	Образовывалась фаза $Al_4B_2O_9$

Спеченные компакты были правильной геометрической формы, поэтому плотность образцов рассчитывали по геометрическим размерам и массе. Твердость определяли методом индентирования с использованием алмазной пирамиды Кнупа на твердомере ПМТ-3 при нагрузке 9,8 Н.

Результаты исследования и их обсуждение

Фазовый состав шихты и данные XRD о фазовом составе композитов приведены в табл. 4. Образцы 5 и 6 были контрольные, полученные в системе cBN–Al без B₂O₃. Образец 5 содержал 5 инт. % графитоподобного гексагонального BN.

Таблица 4. Фазовый состав шихты и полученных из нее композитов

Номер образца	Состав шихты, мас. %			Состав композита, инт. %						
	cBN	Al	B ₂ O ₃	cBN	AlN	AlB ₂	B ₂ O ₃	α-AlB ₁₂	β-AlB ₁₂	AlB ₁₀
1	91,7	5,1	3,2	87	4	5	2	2	–	–
2	88,4	5,2	6,4	82	7	1	6	3	–	1
3	82	5,4	12,6	73	3	3	19	–	–	2
4	62	6,9	31,1	71	1	19	4	–	4	–
5	95	5	–	89+5*	4	1	–	–	–	1
6	90	10	–	91	5	3	1	1	–	–

* Графитоподобный гексагональный BN.

Зависимости фазового состава композитов по данным XRD от содержания субоксида бора в шихте показаны на рис. 5.

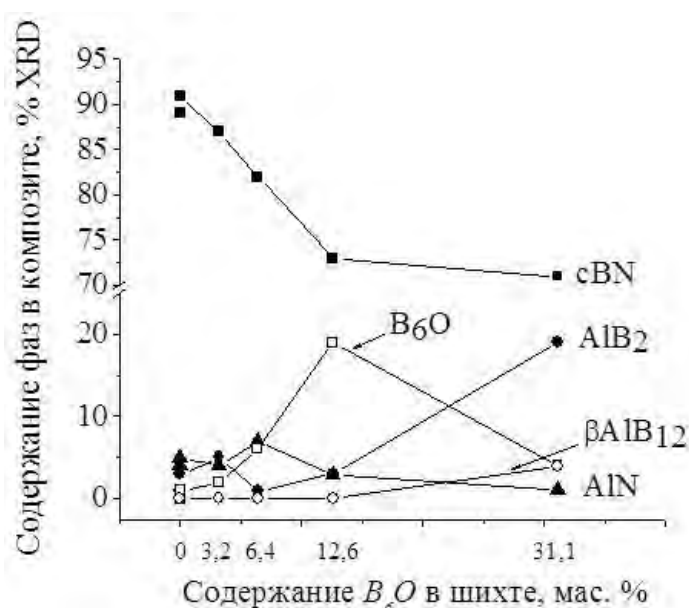
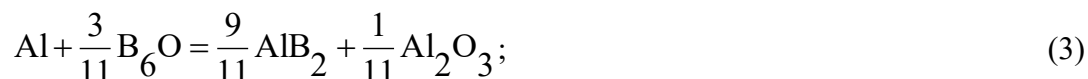


Рис. 5. Зависимости фазового состава композитов, полученных в системах cBN–Al и cBN–Al–B₂O₃, от содержания субоксида бора в шихте

Результаты XRD анализа (табл. 4, рис. 5) указывают на химическое взаимодействие компонентов шихты при НРПТ спекании. Спеченные композиты имеют многофазную структуру и содержат cBN, AlN, AlB₂, B₂O₃, в некоторых образцах в небольшом количестве (~1–2 инт. %) присутствуют фазы AlB₁₀, α-AlB₁₂, β-AlB₁₂ (табл. 4).

Наиболее вероятные реакции в шихте:



Рассчитанный по балансу массы в химических реакциях (1) – (4) фазовый состав композитов приведен в табл. 5, а определенная экспериментально и рассчитанная по фазовому составу плотность композитов – в табл. 6 (нумерация композитов как в табл. 4).

Таблица 5. Рассчитанный фазовый состав композитов с учетом того, что реакционное взаимодействие осуществляется по одной из реакций (1)–(4)

Номер образца	Рассчитанный состав композита, мас. %						Расчет по реакции
	cBN	AlN	AlB ₂	B ₆ O	AlB ₁₂	Al ₂ O ₃	
1	88,6	5,2	3,1	3,2	–	–	(1)
	87,4	7,2	–	3,2	2,3	–	(2)
2	85,2	5,3	3,1	6,4	–	–	(1)
	84	7,3	–	6,4	2,3	–	(2)
3	78,7	5,5	3,2	12,6	–	–	(1)
	77,4	7,6	–	12,6	2,4	–	(2)
4	57,8	7	4,1	31,1	–	–	(1)
	56,1	9,7	–	31,1	3,1	–	(2)
	62	–	10,2	25,5	–	2,4	(3)
	62	–	–	13,4	17,2	7,4	(4)

Таблица 6. Экспериментальная и рассчитанная по фазовому составу плотность шихты и композитов

Номер образца	Расчетная плотность шихты	Рассчитанная плотность композита		
		по данным XRD	по балансу массы в реакциях (1) – (4)	экспериментально
1	3,40	3,39	3,40	3,35
2	3,37	3,30	3,37	3,31
3	3,30	3,15	3,30	3,21
4	3,11	3,17	3,18	3,05

Результаты анализа данных табл. 4, 5 и рис. 5 указывают на то, что в процессе НРНТ спекания шихты cBN–B₆O–Al одновременно осуществляется взаимодействие по нескольким из реакций (1) – (4). Особенно это видно на примере образца 4 (см. табл. 4) с содержанием субоксида бора в шихте 31,1 мас. %, где наряду с AlN (который образуется при взаимодействии BN с Al) содержится много AlB₂ (19 инт. %) и появляется фаза βAlB₁₂ (4 инт. %). Это возможно только при взаимодействии B₆O с Al по реакциям (3) и (4). Методом

XRD не выявлено Al_2O_3 , которого согласно реакциями (3) и (4) должно быть достаточно для выявления. Причина может состоять в наличии нескольких структурных модификаций Al_2O_3 , которые могли одновременно синтезироваться в композите. Особого внимания заслуживает образец 6 (см. табл. 4), в композите которого, полученного из шихты состава $cBN-Al$, обнаружен 1 инт. % фазы B_6O . С учетом того, что в cBN может образовываться твердый раствор кислорода путем гетеровалентного замещения им азота, компоненты могут взаимодействовать по следующей реакции:



Рассмотрим кристаллическую структуру, а именно объемы кристаллических решеток фаз cBN , B_6O , AlN и AlB_2 , которые идентифицировали методами XRD в композитах после НРНТ спекания (рис. 6–8). Согласно литературным данным объем кристаллической решетки субоксида бора, полученного при давлении 5 ГПа и температуре 1700 °С, равен $0,30978 \text{ нм}^3$ и соотношение $c/a = 2,284$ [6]. При этом содержание кислорода в B_6O составляет 0,95 (см. табл. 2). Как видим на рис. 6, во всех исследуемых в системах $cBN-Al$ и $cBN-Al-B_6O$ образцах объем кристаллической решетки B_6O значительно превышает установленный в [6]: $V_{cp. B_6O} = 0,33475 \text{ нм}^3$. В этом случае наблюдается общая тенденция к снижению объема кристаллической решетки субоксида бора, что свидетельствует об отклонении стехиометричности этого соединения. С учетом литературных данных, предположим, что в проведенных в данной работе экспериментах субоксид бора был нестехиометричен по кислороду.

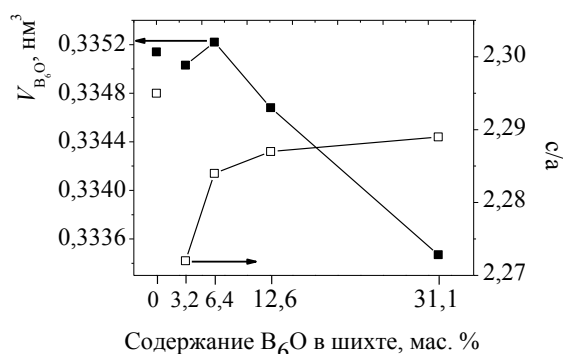


Рис. 6. Зависимости объема кристаллической решетки и соотношения c/a фазы B_6O в композитах после НРНТ спекания от содержания субоксида бора в шихте

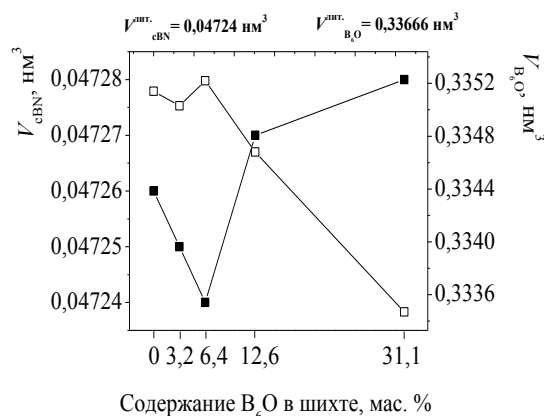


Рис. 7. Зависимости объемов кристаллических решеток фаз cBN и B_6O в композитах после НРНТ спекания от содержания субоксида бора в шихте

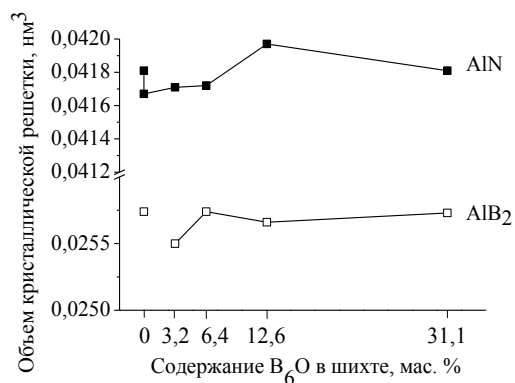


Рис. 8. Зависимости объемов кристаллических решеток фаз AlN и AlB_2 в композитах после НРНТ спекания от содержания субоксида бора в шихте

При небольшом содержании субоксида бора в шихте фаза B_6O приближается к стехиометричному составу, при большом стехиометричность ниже, что обусловлено недостаточностью источников кислорода. Кроме того, при высоком содержании субоксида бора в исходной смеси порошков площадь контакта с Al в B_6O больше, чем в cBN.

Объемы кристаллических решеток cBN и B_6O изменялись противоположно (см. рис. 7). Объем кристаллической решетки B_6O незначительно изменялся при небольшом содержании B_6O в шихте (до 6,4 мас. % B_6O). Это означает, что в процессе спекания происходят химические превращения, возможно образование твердых растворов на основе cBN. При содержании в шихте 6,4 мас. % и более B_6O , кристаллическая решетка cBN увеличивается, а B_6O уменьшается. Этот факт также указывает на то, что в процессе спекания осуществляется химическое взаимодействие по реакции (3) – (5) с образованием оксида, ди/додекаборида алюминия и B_2O_3 либо твердого раствора Al–B–O.

Рис. 8 показывает изменение объемов кристаллических решеток нитрида и боридов алюминия, образовавшихся в процессе НРНТ спекания. Добавка B_6O в шихту cBN–Al в количестве 6,4 % масс. и выше обеспечивает образование стабильных фаз AlN и AlB₂.

Микроструктура полученных образцов в системе cBN–Al–6,4 B_6O показана на рис. 9. Как видим, композиты имеют однородную структуру, образованную в процессе реакционного спекания. Зерна кубического нитрида бора изолированы друг от друга наноразмерной связкой.

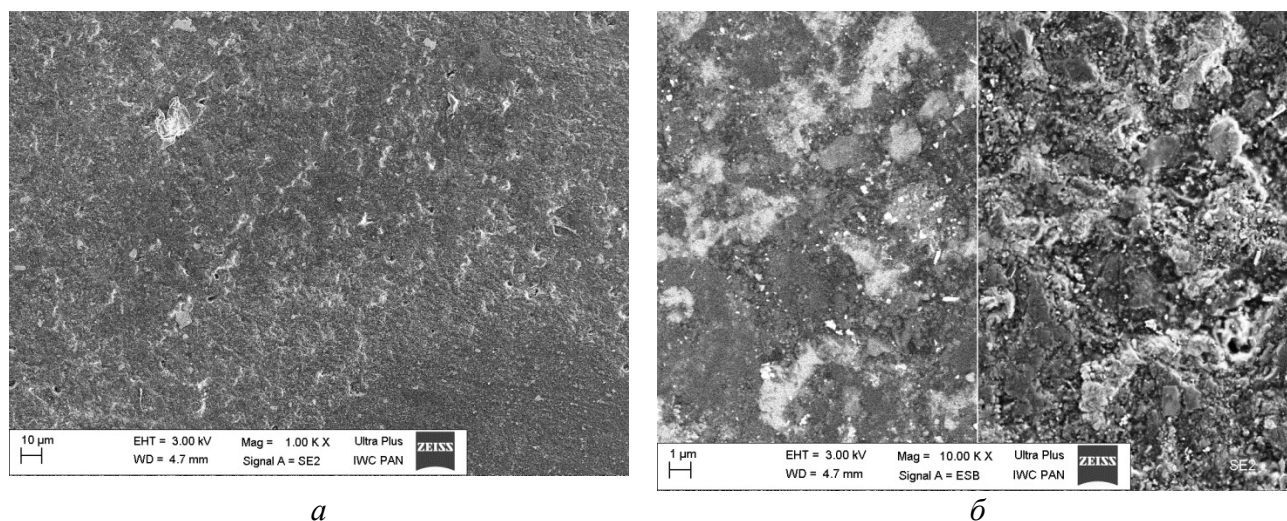


Рис. 9. Общий вид микроструктуры композита, полученного в системе cBN–Al– B_6O с добавлением 6,4 мас. % субоксида бора при разном увеличении

Свойства композитов, полученных в системах cBN–Al и cBN–Al– B_6O при давлении 4,5 ГПа и температуре 1750 К, показаны на рис. 10. Плотность (рис. 10а) и твердость (рис. 10б) композитов снижается при уменьшении в них содержания сверхтвердой фазы cBN. Очень низкие твердость и плотность композита, полученного без добавок субоксида бора, обусловлены содержанием в композите около 5 инт. % фазы hBN (твердость – менее 1 ГПа) и высокой пористостью (5%).

В работе в качестве исходной бралась шихта с 5 мас. % Al, т.е. важно уменьшить пористость, подавить фазовое превращение cBN→hBN, повысить твердость. Перспективным является использование шихты с содержанием 10 мас. % Al и до 10 мас. % B_6O . Такой состав шихты будет благоприятным для химического взаимодействия прежде всего между cBN и Al, а содержащийся B_6O будет способствовать его дальнейшему образованию из кислорода,

адсорбированного на поверхности и связанного в кристаллической решетке cBN. Такая структура будет дисперсионно упрочнена субмикронным B_6O и иметь высокую твердость.

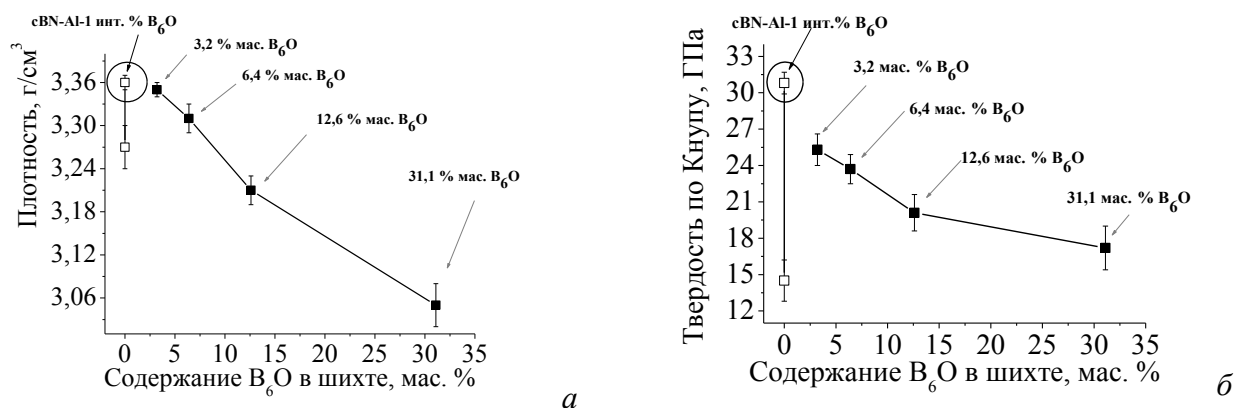


Рис. 10. Зависимости плотности (а) и твердости по Кнупу (б) полученных композитов от содержания субоксида бора в шихте

Выводы

1. В системе cBN– B_6O –Al при давлении 4,5 ГПа и температуре 1750 К происходит реакционное взаимодействие с участием всех компонентов шихты. Тип реакционного взаимодействия определяется содержанием фаз в шихте и их удельной поверхностью.

2. Экспериментально измеренная плотность композитов близка к расчетной; в расчете учитывали данные XRD анализа и баланс масс в композите после реакционного спекания.

3. Твердость композитов снижалась с 26 до 18 ГПа при увеличении содержания субоксида бора в шихте. У композитов, полученных из шихты, содержащей 3,2 – 6,4 мас. % субоксида бора, отмечены высокая твердость и однородная на микроуровне структура, в которой зерна cBN окружены наноразмерной связкой (продуктами реакционного взаимодействия).

4. Перспективным является использование шихты с содержанием 10 мас. % Al и до 10 мас. % B_6O . Такой состав шихты благоприятен для химического взаимодействия прежде всего cBN и Al, а содержащийся B_6O способствует его образованию из кислорода, адсорбированного на поверхности и связанного в кристаллической решетке cBN. Такая структура дисперсионно упрочнится субмикронным B_6O и будет иметь высокую твердость.

Наведено результати дослідження композитів, отриманих у системі cBN-B₆O-Al при спіканні в апаратах високого тиску (АВТ) типу «чечевиця» при 4,2 ГПа і 1750 К. Встановлено, що реакційна взаємодія відбувається за участю всіх компонентів шихти. Визначено оптимальний вміст субоксиду бору у шихті – до 10 мас. % при вмісті 10 мас.% Al.

Ключові слова: кубічний нітрид бору (cBN), субоксид бору (B_6O), апарат високого тиску (АВТ) типу «чечевиця», надтверда фаза, параметри кристалічної ґратки, твердість, густина.

The results of studies of composites obtained in the system cBN-B₆O-Al by sintering in the high-pressure apparatus «lentils» at 4.2 GPa and 1750 K. It is found that all the components of mixture participate in the reactionary interaction. The optimum content of the boron suboxide in mixture is up to 10 wt. %, when an amount of aluminium is 10 wt.%.

Key words: cubic boron nitride (cBN), boron suboxide (B_6O), high-pressure apparatus (HPA) «lentils», superhard phase, lattice parameters, hardness, density.

Литература

1. Makinori Hotta. Densification and microstructure of Al_2O_3 -cBN composites prepared by spark plasma sintering / Hotta Makinori, Goto Takashi // J. of the Ceramic Soc. of Japan. – 2008. – V. 116. – N 6. – P. 744–748.
2. Hideaki Itoh. B_6O -cBN Composites Prepared by High-Pressure Sintering / Itoh Hideaki, R. Yamamoto, H. Iwahara // J. of the American Ceramic Soc. – 2000. – V. 83. – P. 501–506.
3. Куракевич А.А. Сверхтвердые фазы простых веществ и двойных соединений системы В–С–N–O: от алмаза до последних результатов (обзор) // Сверхтвердые матер. – 2009. – № 3. – С. 3–25.
4. Ultimate metastable solubility of boron in diamond: Synthesis of superhard diamond-like BC_5 / V.L. Solozhenko, O.O. Kurakevych, D. Andraut et al. // Phys. Rev. Lett. – 2009. – **102**. – N 6. – P. 015506.
5. Boron suboxide: As hard as cubic boron nitride / D.W. He, Y.S. Zhao, L. Daemen et al. // Appl. Phys. Lett. – 2002. – **81**. – N 4. – P. 643–645.
6. Johnson O.T. Improvement on the mechanical properties of boron suboxide (B_6O) based composites using other compounds as second phase / O.T. Johnson // Dissertation for the degree of Master of Science in Engineering, Faculty of Engineering and the Built Environment, University of the Witwatersrand. – Johannesburg, 2008. – 175 p.
7. Thermoelectric Properties of Hot-pressed Boron Suboxide (B_6O) / Takaya Akashi, Tsuyoshi Itoh, Itaru Gunjishima et al. // Mater. Transactions. – 2002. – V. 43. – N 7. – P. 1719–1723.
8. Hard and tough boron suboxide based composites / T.C. Shabalala, D.S. McLachlan, I. Sigalas, M. Herrmann // Ceramics International. – 2008. – V. 34. – Is. 7. – P. 1713–1717.
9. Shabalala T.C. The preparation and characterization of boron suboxide (B_6O) based composites / T.C. Shabalala // PhD thesis, Univer. of the Witwaterstand. – 2007.
10. Itoh H. Microstructure and mechanical properties of B_6O - B_4C sintered composites prepared under high pressure / H. Itoh, I. Maekawa, H. Iwahara // J. of Mater. Sci. – 2000. – V. 35. – P. 693–698.
11. High-Pressure, High-Temperature Synthesis and Characterization of boron suboxide (B_6O) / H. Hubert, L. Garvie, B. Devouard, et al. // Chemistry of mater. – 1998. – V. 10. – P. 1530–1537.
12. High pressure consolidation of B_6O -diamond mixtures / R. Sasai, H. Fukatsu, T. Kojima, H. Itoh // J. of Mater. Sci. – 2001. – V. 36. – P. 5339–5343.

Поступила 27.05.2014