

УДК 621.762.5: 661.657.5

О. В. Кріштова¹, інж.; М. П. Беженар¹, докт. техн. наук;
С. А. Божко¹, канд. техн. наук; Н. М. Білявина², канд. фіз.-мат. наук

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ, Україна

²Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, м. Київ, Україна

СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІКРИСТАЛІВ, ОДЕРЖАНИХ ПРИ СПІКАННІ ПОРОШКІВ cBN З ДОБАВКАМИ ZrN І Al В УМОВАХ ВИСОКОГО ТИСКУ

The experimental samples of superhard polycrystals was received in cBN-ZrN-Al system by sintering powders at high pressure and temperature (7,7 GPa, 2300 K). Influence of zirconium nitride quantity on structure, hardness, density, abrasive wear of the received polycrystals is studied.

Надтверді полікристалічні матеріали на основі кубічного нітриду бору (cBN, КНБ), які використовуються в лезовому інструменті, як правило, мають в своєму складі неметалічні або металоподібні тугоплавкі сполуки. При реакційному спіканні кубічного нітриду бору з рідким алюмінієм такими сполуками є нітрид і бориди алюмінію [1, 2]. При твердофазному спіканні суміші порошків cBN і тугоплавких сполук (боридів, нітридів, карбідів перехідних металів), в складі такого полікристалу будуть кубічний нітрид бору і відповідна тугоплавка сполука [2, 3]. При одержанні надтвердого матеріалу киборит-3 [4, 5], а також полікристалів КНБ на твердосплавній підкладці для складнопрофільного інструменту [6] реалізовано обидва підходи: реакційне спікання з алюмінієм і спікання з добавкою металоподібної тугоплавкої сполуки TiC. При цьому в полікристалі виявлено фазу TiB₂. В [7] показано, що при спіканні порошків cBN та TiC при високих тиску і температурі проходить фізико-хімічна взаємодія між фазами з утворенням твердих розчинів Ti(C,N) на базі ґратки TiC і твердого розчину кисню в cBN. Дані робіт [6, 7] свідчать, що тугоплавкий карбід TiC приймає активну участь в хімічній взаємодії як при спіканні з участю рідкої фази, так і при твердофазовому спіканні. При спіканні кубічного нітриду бору з алюмінієм і тугоплавким карбідом перехідного металу в результаті хімічної взаємодії всіх трьох компонентів одним з продуктів реакції є тугоплавкий борид.

А якщо третім компонентом при спіканні cBN та Al буде тугоплавкий нітрид, то чи буде він приймати участь у хімічній реакції? В даній роботі відповідь на це питання шукали на прикладі спікання суміші порошків cBN, Al та ZrN.

Метою роботи було: одержання надтвердих полікристалів на основі кубічного нітриду бору шляхом реакційного двохстадійного спікання в умовах надвисоких тисків і температур порошків КНБ з добавками алюмінію і нітриду цирконію, дослідження впливу кількості нітриду цирконію в складі шихти на фазовий склад, густину, твердість, абразивний знос одержаних полікристалів.

Вихідні порошки для спікання наступні: мікропорошок кубічного нітриду бору марки КМ 14/10, порошок нітриду цирконію виробництва Донецького заводу хімреактивів, порошок алюмінію марки АП. В табл. 1 приведені середній розмір та питома поверхня цих порошків, визначені на гранулометрі системи SESHIN з лазерним датчиком LMS-30 [8]. З вказаних порошків були приготовані 6 варіантів порошкових сумішей, склад яких приведено в табл. 2. Після змішування в вібраційному млині зі сталевими шарами порошкові суміші спікали в апараті високого тиску типу тороїд з робочим об'ємом 1 см³ при тиску 7,7 ГПа і температурі 2300 К.

Таблиця 1. Середній розмір зерна та питома поверхня вихідних порошків

Порошок	Питома поверхня, м ² /см ³	Середній розмір зерна, 50 %(за вагою)	Середній розмір зерна (за периметром)
КМ 14/10	0,70	10,9	10,9
Al	0,28	26,4	24,2
ZrN	11,9	0,53	0,86

Таблиця 2. Варіанти шихти для спікання полікристалів КНБ

№	Склад шихти, %(за масою)			Склад шихти, %(за об'ємом)		
	cBN	Al	ZrN	cBN	Al	ZrN
1	90,00	10,00	–	87,45	12,55	–
2	83,00	10,00	7,00	83,64	13,01	3,35
3	77,00	10,00	13,00	80,13	14,44	6,43
4	71,00	10,00	19,00	76,39	13,90	9,71
5	65,00	10,00	25,00	72,40	14,38	13,22
6	59,00	10,00	31,00	68,10	14,90	17,00

В апаратах високого тиску (АВТ) середовищем, що передає тиск, є тверда фаза (літографський камінь, пірофіліт, кухонна сіль і т.д.), і хоча при високих тисках (4 – 8 ГПа) такі матеріали ведуть себе як рідини (в'язко течуть), їх застосування не забезпечує гідростатичності в робочому об'ємі АВТ. Для характеристики тиску в АВТ прийнято вживати термін «квазігідростатичний», що можна розуміти як не повністю гідростатичний (неізостатичний). Знання ступіня неізостатичності при обробці матеріалів тиском дуже важливо для систем, де можливі фазові перетворення. Зсувні напруги, які є наслідком неізостатичності в системі, значно активізують такі фазові перетворення. Ця проблема безпосередньо стосується і нітриду бору [9]. В даній роботі ступінь ізостатичності (відношення бокового тиску до осьового) в робочому об'ємі АВТ визначали за формулою $\varepsilon = \frac{(d_0 - d)/d_0}{(h_0 - h)/h_0}$ [10], де $d_0, h_0; d, h$ – відповід-

но діаметр і висота порошкового компакта до і після спікання. При тиску 7,7 ГПа в інтервалі температур спікання 300–2300 К відношення радіальної складової тиску до осьової становило 0,37–0,39 і значимо не залежало від складу шихти і характеру реакційної взаємодії. Такі умови відповідають можливостям технології реакційного спікання при високому тиску композитів КНБ [10].

Одержані зразки полікристалів мали форму циліндра діаметром 8 і висотою 5 мм. Шляхом шліфування і полірування вільним і зв'язаним абразивом на полікристалах були виготовлені шліфи, необхідні для структурних і фізико-механічних досліджень.

Густина полікристалів визначали методом гідростатичного зважування в дистильованій воді і в ацетоні. Інструментальна похибка для визначення густини в дистильованій воді складала 0,023 г/см³ (0,7 %), а в ацетоні – 0,038 г/см³ (1,1 %). Твердість визначали методом індентування зі застосуванням індентора Кнупа при навантаженні на індентор 9,8 Н. Абразивний знос визначали як зміну висоти зразка при шліфуванні вільним абразивом (алмазним порошком) на чавунній планшайбі на протязі 20 хв [11]. Для визначення фазового складу полікристалів, періодів кристалічної ґратки та структурного стану окремих фаз (розміру областей когерентного розсіювання (ОКР), величини мікростворень кристалічної ґратки, щільності дислокацій) використовували методи рентгеноструктурного (XRD) аналізу (рентгенівський дифрактометр ДРОН-3, ПЕОМ типу IBM). Для обробки експериментальних результатів використовували методи математичної статистики.

Для того, щоб коректно визначити вплив складу шихти на властивості полікристалів, розглянемо характеристики реальної кристалічної структури та фазовий склад полікристалів

за результатами рентгеноструктурного аналізу. В табл. 3 приведені дані реальної кристалічної структури для фази cBN перед термобаричним спіканням (вихідний порошок КНБ) та в спеченому полікристалі. Збільшення кількості ZrN в шихті приводить до збільшення розміру ОКР і зменшення мікроспотворення кристалічної ґратки $\Delta d/d$, щільності дислокацій в фазі cBN, зменшує загальну площу контактів cBN–cBN, гальмує поширення процесу пластичної деформації cBN – основного механізму спікання при високому тиску. Іншими словами, добавки ZrN в шихту гальмують формування неперервного каркасу з деформаційно зміцненою структурою cBN, що впливає на механічні властивості полікристалів. Варто зазначити, що в полікристалах, спечених з шихти 6, фаза cBN менш дефектна, ніж вихідний порошок cBN (табл. 3).

Таблица 3. Характеристики реальної кристалічної структури вихідного порошку cBN КМ 14/10 та фази cBN в полікристалах

Тип матеріалу	КМ 14/10	Полікристал 1	Полікристал 2	Полікристал 6
Розмір ОКР, нм	31(3)*	21,0(16)	29,1(21)	44,9(73)
Мікроспотворення, 10^{-3}	0,29(3)	1,01(15)	0,68(9)	–
Щільність дислокацій, 10^{11} см^{-2}	2,8	5,9	3,3	1,5

*) В дужках – похибка в останній цифрі.

В табл. 4 приведені дані рентгеноструктурного аналізу, де показано об'єми елементарних комірок кристалічної ґратки кожної з фаз полікристалу для кожної групи зразків (зразків, одержаних з однакової шихти). Якщо для cBN, AlB₂ та Al різниця між експериментально одержаними об'ємами елементарних комірок кристалічної ґратки фаз і табличним значенням [12–14] незначна (в межах похибки вимірювань), то для фаз ZrB₂, ZrN та AlN [13, 15] вона становить близько 0,8, 2,3 та 4,0 % відповідно, що значно перевищує похибку вимірювань, яка складала для вказаних фаз в середньому 0,05 % і не перевищувала 0,1 %, (див. табл. 4). Такі значні відмінності в об'ємах елементарних комірок фаз композиту ZrB₂, ZrN та AlN від табличних значень можуть бути пов'язані з процесами фізико-хімічної взаємодії в системі, в результаті якої можуть утворюватися тверді розчини на основі вказаних фаз, вакансії, інші дефекти структури. Для однозначної оцінки причини такого відхилення об'ємів елементарних комірок вказаних фаз від табличних значень необхідні додаткові дослідження.

Таблица 4. Об'єми елементарних комірок фаз у дослідних полікристалах (по відношенню до приведених в літературі [12–15])

№ шихти	BN	AlN	AlB ₂	ZrN	ZrB ₂	Al
1	1,0005(3)	1,0382(2)	0,9991(18)	–	–	–
2	0,9995(6)	1,0401(6)	–	1,0218(5)	0,9919(7)	–
3	0,9998(9)	1,0400(3)	0,9970(20)	1,0225(3)	0,9913(5)	–
4	1,0004(13)	1,0406(3)	–	1,0528(10)	0,9897(3)	–
5	1,0000(6)	1,0394(9)	–	1,0226(5)	0,9921(4)	0,9996(12)
6	1,0007(8)	1,0404(5)	–	1,0231(11)	0,9927(3)	0,9996(12)

*) В дужках – похибка в останній цифрі.

Результати фазового аналізу (рис. 1) свідчать про протікання хімічних реакцій при спіканні полікристалів, тобто реакційному спіканні. При спіканні порошків системи cBN – Al – ZrN поряд з процесами усадки проходить хімічна взаємодія між компонентами шихти. Нижче приведені можливі хімічні реакції в даній системі.



Дані рентгенофазового аналізу свідчать про утворення тільки двох нових фаз – ZrB₂ та AlB₂, тому найбільш імовірними в даній системі при умовах спікання композиту (2300 К, 7,7 ГПа) є реакції (1) та (4). В таблиці 5 приведено розрахований фазовий склад полікристалів згідно балансу маси в реакціях і з врахуванням даних рис. 1 за якісним фазовим складом полікристалів.

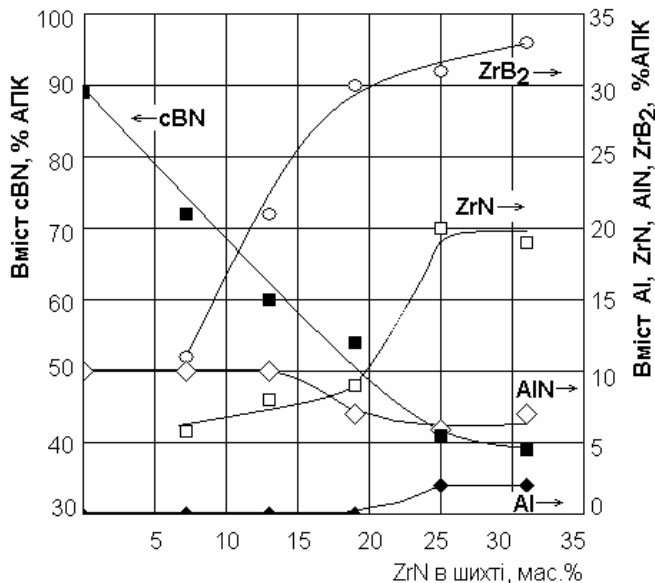


Рис. 1. Фазовий склад полікристалів (за інтенсивністю рентгенівських ліній фаз) в залежності від кількості нітриду цирконію в шихті для спікання.

2. Починаючи з шихти 3, ZrN перестає бути лімітуючим компонентом реакції і тому основними фазами композитів, одержаних з шихти 3 – 6 є залишкові cBN і ZrN та продукти реакції (4) AlN і ZrB₂.

Результати визначення густини полікристалів КНБ шляхом гідростатичного зважування дослідних зразків в дистильованій воді і в ацетоні приведені в табл. 6. Аналізуючи їх, можна помітити, що при визначенні густини зважуванням в ацетоні менша статистична похибка і вищі значення густини, тобто для визначення густини композитів КНБ ацетон є більш технологічною рідиною, ніж дистильована вода. Менша придатність дистильованої води для визначення густини експериментальних зразків пов'язана, напевне, з тим, що в ній

Результати розрахунків, приведених в табл. 5, свідчать, що для шихти 1 лімітуючим компонентом шихти є алюміній, в надлишку cBN. Тому в полікристалі будуть залишковий (той, що не приймав участь в реакції) cBN та продукти реакції (1), тобто нітрид і диборид алюмінію.

В шихті 2 з'явився новий компонент – нітрид цирконію. Тому для шихти 2 є два лімітуючі компоненти – ZrN на першому етапі, а коли він вичерпується, то таким стає Al. Взаємодія на першому етапі проходить відповідно реакції (4), на другому – відповідно реакції (1). Враховуючи дуже малу кількість дибориду алюмінію в композитах, одержаних з шихти 1 та 2, можна вважати, що найбільш імовірним є одночасне утворення різних боридів алюмінію, тобто одночасно проходять реакції (1) – (3) для шихти 1, і (1) – (4) для шихти

легко розчиняється кисень з навколишнього середовища, а в процесі вимірювань молекули кисню адсорбуються на поверхні зразку, збираються в пузирі і цим зменшують вагу зразку, а отже і густину. Такі «пузирі» нами спостерігались в процесі вимірювань.

Таблиця 5. Фазовий склад полікристалів згідно балансу маси в реакціях

Тип шихти	Вміст фаз, %(за масою)					Реакції
	cBN	AlN	AlB ₂	ZrN	ZrB ₂	
1	83,87	10,13	6,00	–	–	1
2	76,88	12,85	2,77	–	7,50	1, 4
3	70,87	15,19	–	–	13,94	4
4	64,87	15,19	–	6,00	13,94	4
5	58,87	15,19	–	12,00	13,94	4
6	52,87	15,19	–	18,00	13,94	4

Таблиця 6. Густина полікристалів на основі КНБ

№ шихти	$\rho_{\text{в воді}} \pm \Delta\rho_{\text{стат}}$		$\rho_{\text{в ацетоні}} \pm \Delta\rho_{\text{стат}}$		$\rho_{\text{T-пiкн}}$, г/см ³	$\rho_{\text{T-рентг}}$, г/см ³
	г/см ³	%	г/см ³	%		
1	2	3	4	5	6	7
I	3,378±0,052	99,2±1,8	3,288±0,019	96,6±0,6	3,4037	3,4459
II	3,472±0,070	98,7±2,0	3,446±0,050	98,6±1,4	3,5162	3,5651
III	3,565±0,070	98,1±1,9	3,595±0,009	99,0±0,3	3,6324	3,6887
IV	3,695±0,029	98,4±0,8	3,760±0,050	100,2±1,3	3,7538	3,8183
V	3,756±0,029	96,8±0,7	3,900±0,039	100,5±1,0	3,8805	3,9541
VI	3,962±0,009	98,8±0,2	4,017±0,079	100,2±2,0	4,0096	4,0950

Результати експериментів свідчать, що густина експериментальних зразків близька до розрахованої для безпористого полікристалу (колонки 6 і 7 табл. 6), особливо, якщо для розрахунків брати довідкові значення пікнометричної густини порошків компонентів шихти.

В табл. 7 приведені середні значення величин твердості і абразивного зносу полікристалів, одержаних при експерименті, а також статистична похибка експерименту при надійності 68 %. Величина твердості зменшується, а абразивного зносу збільшується зі зменшенням долі cBN в складі полікристалу, хоча для деяких складів шихти така закономірність не підтверджується.

Таблиця 7. Твердість H_{KN10} та абразивний знос A полікристалів на основі КНБ

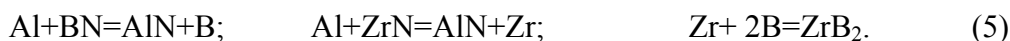
№ шихти	$H_{KN10} \pm \Delta H_{\text{стат}}$	% до H_I	$A \pm \Delta A_{\text{стат}}$	% до A_I
	г/см ³		мм	
1	2	3	4	5
I	34,5±1,5	100	0,97±0,07	100
II	31,6±1,0	92	1,04±0,06	107
III	27,7±0,7	80	0,86±0,05	89
IV	24,4±0,7	71	1,10±0,07	113
V	28,2±0,8	82	1,18±0,08	122
VI	26,1±0,7	76	1,22±0,10	126

В табл. 8 приведено розрахований вміст окремих фаз в полікристалі в %(за об'ємом) за умовою, що склад полікристалу в %(за масою) такий, як показано в табл. 5.

Таблиця 8. Фазовий склад полікристалів, їх густина та твердість

Фази	cBN	AlN	AlB ₂	ZrN	ZrB ₂	Властивості зразків (експериментально визначені і розраховані)			
ρ , г/см ³	3,49	3,27	3,18	7,35	6,09	Густина, г/см ³		Твердість, ГПа	
H _{KN} , ГПа	40	12	9	16,7	22,5				
	Фазовий склад полікристалу, % (за об'ємом)					$\rho_{\text{експер}}$	$\Sigma(V_i \cdot \rho_i)$	$H_{\text{експер}}$	$\Sigma(V_i \cdot H_i)$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	82,7	10,7	6,6	–	–	3,29±0,02	3,45	34,5±1,5	35
2	78,6	13,9	3,2	–	4,3	3,45±0,05	3,56	31,6±1,0	34
3	74,4	17,2	–	–	8,4	3,60±0,01	3,67	27,7±0,7	34
4	70,5	17,8	–	3,0	8,7	3,76±0,05	3,79	24,4±0,7	33
5	66,3	18,4	–	6,3	9,0	3,90±0,04	3,93	28,2±0,8	32
6	61,6	19,2	–	9,8	9,4	4,02±0,08	4,07	26,1±0,7	31

Насправді, як свідчать дані рентгеноструктурного аналізу, є відхилення розрахованого фазового складу від визначеного в експерименті, а саме в полікристалах складу 3 є залишковий ZrN, хоча за балансом реакції (4) його не повинно бути; в полікристалах складу 5 і 6 є залишковий алюміній, реакція (4) не завершилась. Можливо, поява залишкового алюмінію в полікристалах 5 і 6 пов'язана зі зменшенням контактної поверхні фаз cBN і Al, адже проходження взаємодії по реакції (4) можна розглядати як двохетапний процес: на першому етапі в розплавленому алюмінії розчиняється BN, з розчину виділяється AlN, бор залишається розчиненим в алюмінії; на другому етапі в алюмінії розчиняється ZrN, виділяється AlN, цирконій взаємодіє з бором з утворенням ZrB₂. Цю послідовність взаємодії (реакцію 4) можна записати так:



Таким чином, розрахований вміст фаз в полікристалах, показаний в табл. 5 і 8, хоч і близький до реального, але не є істинним. Для того, щоб реакції (1), (4), (5) пройшли до повного завершення потрібно або збільшити час спікання для випадку полікристалів 5, 6, або змінити умови спікання (тиск, температуру, які б сприяли утворенню фази AlB₂) для полікристалів 1 і 2.

В колонках 7 – 10 табл. 8 представлені дані по густині і твердості полікристалів. Поряд з розрахованими приведені середні значення величин, одержаних в експерименті (див. табл. 6, 7) а також статистична похибка експерименту при надійності 95 % для густини і 68 % для твердості. Для розрахунку використовували значення густини і твердості для фаз, приведені в колонках 2–6 табл. 8. Розрахунки проводили, виходячи з припущення, що і густина і твердість адитивно залежать від вмісту фази в полікристалі. Вихідними даними для розрахунків були дані по рентгенівській густині і твердості фаз полікристалу.

На рис. 2 приведені результати залежності твердості і абразивної зносостійкості полікристалів КНБ від вмісту в шихті для спікання нітриду цирконію. Найвища твердість характерна для полікристалів, одержаних в системі cBN – Al, тобто без добавок ZrN. Таку високу твердість (34,5 ГПа) забезпечує неперервний каркас з нітриду бору, вміст якого в полікристалі згідно з табл. 8 – 82,7 % (за об'ємом). Зі зменшенням кількості нітриду бора в складі полікристалу його твердість зменшується. Мінімальна твердість спостерігається при вмісті cBN в полікристалі 70,5 % (за об'ємом). Після цього має місце невелике збільшення твердості (див. табл. 8, рис. 2). Подібний факт спостерігається щодо величини абразивного зносу (див. табл. 7, рис. 2); на кривій залежності є мінімум, який відповідає вмісту фази cBN в полікристалі – 74,4 % (за масою).

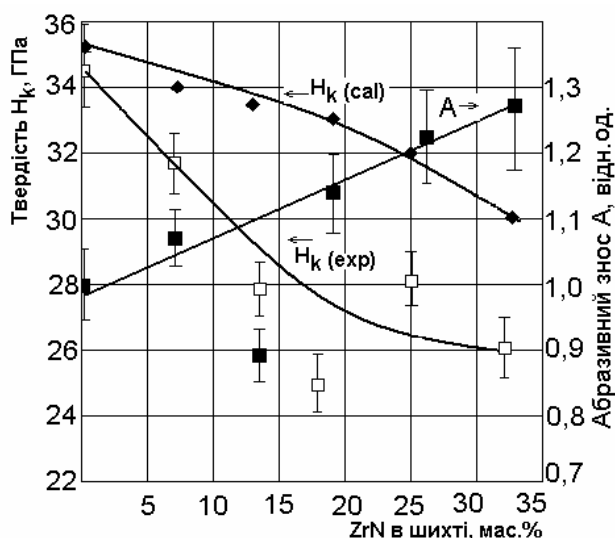


Рис. 2. Залежність твердості (одержаної в експериментах і розрахованої) і абразивної зносостійкості композитів від вмісту нітриду цирконію в шихті для спікання.

Екстремуми на кривих залежності твердості і абразивного зносу від вмісту фази cBN в полікристалі можуть бути пов'язані зі зміною типу структури полікристалу. До певного значення вмісту других фаз (не cBN) спостерігається полікристал з неперервною структурою cBN. Зерна інших фаз безпосередньо не контактують між собою і тому можуть бути стопами тріщин, які розвиваються в cBN або в інших фазах. При появі інших фаз в полікристалі, які утворюють неперервний каркас (наприклад AlN, ZrN, ZrB₂) нові каркасні фази можуть бути причиною підвищеної крихкості. Така можливість є, наприклад, для полікристалів складу 3, 4, 5, де AlN більше 17% (за об'ємом), а цього достатньо для утворення неперервної фази. Такий же неперервний каркас можуть утворювати і сполуки цирконію ZrN і ZrB₂.

Можливо, суттєвим фактором є зменшення безпосередніх контактів між зернами cBN і як результат – зменшення міцності міжзеренних контактів, які є носіями твердості і міцності, а також зменшення дефектності каркасної фази. Як показують результати дослідження реальної кристалічної структури cBN (див. табл. 3), зі зменшенням долі КНБ в полікристалі росте розмір ОКР, зменшуються величина мікронапруг в ґратці і щільність дислокацій. Така зміна структури cBN може бути причиною зменшення твердості полікристалів в порівнянні з розрахунковою.

Висновки

1. Встановлено, що на відміну від взаємодії в системі cBN–Al добавка в шихту ZrN сприяє реакції з утворенням дибориду цирконію замість дибориду алюмінію: $2\text{BN} + 3\text{Al} + \text{ZrN} \rightarrow 3\text{AlN} + \text{ZrB}_2$, що підтверджує ідентифікований методом XRD фазовий склад зразків після спікання (cBN, ZrB₂, AlN, ZrN). При вмісті в шихті більше 20% ZrN хімічна реакція не завершується до кінця; в композитах виявлено вільний алюміній. Причиною цього є або зменшення поверхні контакту між cBN та Al, або недостатня тривалість високотемпературного спікання.

2. Визначені параметри реальної кристалічної структури cBN (розмір ОКР, мікроспотворення кристалічної ґратки $\Delta d/d$, щільність дислокацій) і показано, що добавки ZrN в шихту гальмують формування неперервного каркасу з деформаційно зміцненою структурою cBN, що впливає на твердість полікристалів. Добавка ZrN зменшує загальну площу контактів cBN–cBN, гальмує поширення процесу пластичної деформації cBN – основного механізму спікання при високому тиску.

3. Експериментально густину полікристалів визначали при гідростатичному зважуванні в дистильованій воді, а також в ацетоні, де досягнуто меншої статистичної похибки. Відносна густина полікристалів складала 0,98–0,99.

4. Встановлено, що основними факторами впливу на твердість полікристалів є вміст і умови формування неперервного каркасу cBN. При всіх фазових складах зразків експериментально

нтально визначена твердість була нижча за розраховану (адитивну), а найбільші відхилення спостерігали при вмісті в шихті 13–19 % ZrN.

5. Опір абразивному зносу полікристалів закономірно зменшується відповідно зменшенню вмісту сVN. Найбільш високий опір абразивному зносу при вмісті в шихті 7 % ZrN пояснюється особливостями структури міжфазних границь, тому що абразивний знос в більшій мірі, ніж твердість, залежить від їх міцності.

Література

1. Беженар М. П. Фізико-хімічна взаємодія при спіканні кубічного нітриду бору з алюмінієм в умовах високого тиску // Сверхтв. материалы.– 1999. – № 2.– С. 4–11.
2. Новиков Н. В., Шульженко А. А., Беженар Н. П. и др. Киборит: получение, структура, свойства, применение // Сверхтв. материалы.– 2001. № 2.– С. 40 – 51.
3. Беженар Н. П., Божко С. А., Белявина Н. Н., Маркив В. Я. Исследование твердофазного взаимодействия при спекании сфалеритного нитрида бора с карбидом и нитридом титана в присутствии кислорода при высоком давлении // Сверхтв. материалы.– 1998. – № 2.– С. 29–35.
4. Пат. 28827А, Україна, МКИ С04В35/58. Шихта для композиційного матеріалу на основі кубічного нітриду бору / М. В. Новіков, О. О. Шульженко, М. П. Беженар та ін. – Заявл. 02.10.97, опубл. 29.12.99, Бюл. № 8.
5. Новиков Н. В., Шульженко А. А., Беженар Н. П. и др. Сверхтвердый материал киборит и области его применения // Инструментальный світ. –2002. – № 1. – С. 10–12.
6. Шульженко А. А., Беженар Н. П., Божко С. А. и др. Новый композит КНБ для использования в сложнопрофильном лезвийном инструменте // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – Вып. 7. – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2004. – С. 173–176.
7. Беженар Н. П., Божко С. А., Белявина Н. Н., Маркив В. Я. Физико-химическое взаимодействие сфалеритного нитрида бора с карбидом титана при спекании в условиях высокого давления // Сверхтв. материалы. – 1996.– № 6.– С. 54–61.
8. Лошак М. Г. Экспертиза и диагностика сверхтвердых материалов и твердых сплавов // Инструментальный світ. – 2002. – № 2. – С. 38–40.
9. Бритун В. Ф., Курдюмов А. В., Танигучи Т. и др. Превращения высокоупорядоченных графитоподобных фаз в пиролитическом нитриде бора при высоких давлениях статического сжатия // Сверхтв. материалы. – 2003.– № 2.– С. 14–25.
10. Беженар Н. П., Божко С. А. Квазиизостатические условия холодного прессования и спекания порошков кубического нитрида бора в аппаратах высокого давления типа тороид // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Киев. – ИСМ НАН Украины, 2000.– С. 112–119.
11. Беженар Н. П., Нагорный П. А., Боженко В. Н. Твердость и абразивная стойкость керамики на основе кубического нитрида бора и возможности их повышения // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – Вып. 7. – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2004. – С. 164–168.
12. Беженар Н. П., Божко С. А., Белявина Н. Н., Маркив В. Я. Период решетки и дефекты кристаллической структуры сфалеритного нитрида бора. Сообщение 1 // Сверхтв. материалы. – 1999. – № 4.– С. 15–25.
13. Серебрякова Т. И., Неронов В. А., Пешев П. Д. Высокотемпературные бориды. – М.: Металлургия, 1991. – 368 с.
14. Свойства элементов: Справочник. В 2-х частях. Ч.1. Физические свойства / Под ред. Г. В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1976. – 600 с.
15. Самсонов Г. В., Виницкий И. М. Тугоплавкие соединения: Справочник. – М.: Металлургия, 1976. –560 с.

Надійшла 15.07.2006 р.