

PACS: 81.20.Ev

Н.П. Беженар¹, А.А. Шульженко¹, С.А. Божко¹, Г.С. Олейник²

СПЕКАНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА ИЗ СУБМИКРОННЫХ ПОРОШКОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФРАКЦИИ НАНОДИАПАЗОНА

¹Институт сверхтвердых материалов НАН Украины
ул. Автозаводская, 2, г. Киев, 04074, Украина

²Институт проблем материаловедения НАН Украины
ул. Кржижановского, 3, г. Киев, 03680, Украина

Изучено формирование структуры и свойств поликристаллических материалов при спекании порошков кубического нитрида бора (сBN), содержащих фракции нанодиапазона, в том числе при реакционном спекании с алюминием. Процесс осуществляли в аппарате высокого давления при $p = 7.7$ GPa, $T = 2100$ K. Исследовали плотность, твердость, трещиностойкость и структуру образцов. Материал, получаемый реакционным спеканием с Al порошков сBN, содержащих 15% фракций нанодиапазона, принципиально отличается структурой от подобных материалов из микропорошков (киборита-1 и киборита-2). Зерна сBN наследуют размеры зерен исходного порошка, но не образуют непрерывную фазу, а находятся в окружении керамики AlN–AlB₂. Размер зерен AlN близок к нанодиапазону. Такая структура определила повышенную трещиностойкость материала.

Поликристаллические материалы на основе кубического нитрида бора, в зарубежных информационных изданиях именуемые PCBN, составляют широкий класс композиционных материалов, по основному функциональному назначению относящихся к инструментальным для лезвийной обработки. Среди других широко известных инструментальных материалов (на основе алмаза, твердых сплавов, оксидной и нитридной керамик) PCBN имеют свои области применения, где они незаменимы или имеют существенные преимущества, что отражено в Международном стандарте спецификации и использования твердых инструментальных материалов ISO513:2001 [1].

Практически все в мире промышленные технологии производства PCBN в качестве исходного сырья используют микропорошки сBN, некоторых тугоплавких соединений и металлов. Для спекания применяется техника высоких давлений–высоких температур. Особые требования к инструменту из PCBN для финишных операций заключаются в необходимости обеспечения

высокой точности размерной обработки, минимальной шероховатости обработанной поверхности, большого периода стойкости резца. Для их реализации необходимо сочетание гомогенной структуры и оптимальных физико-механических свойств, в первую очередь твердости и трещиностойкости, определяющих износостойкость PCBN. В проспектах зарубежных фирм, производящих PCBN, указан минимальный размер зерен cBN – $0.5 \mu m$ [2] и $\leq 1 \mu m$ [3], но конкретно об использовании наноразмерного порошка cBN для этих целей не сообщается.

Получение монофазных поликристаллов на основе наноразмерных порошков cBN связано с трудностью формирования при спекании таких порошков прочных границ зерен с сохранением их размеров, близких к размерам частиц исходного порошка. Известно [4], что эта проблема имеет общий характер для керамических материалов, получаемых спеканием нанодисперсных порошков тугоплавких соединений при высоком давлении.

Вторая проблема касается конкретно cBN и определяется интенсификацией развития при спекании фазового перехода в графитоподобную фазу, что вызвано значительной протяженностью границ в системе нанодисперсных зерен. Третья проблема согласно нашим исследованиям поликристаллического cBN [5] связана с нетипичным изменением твердости материала в зависимости от размера зерна. Было установлено, что соотношение Холла–Петча, связывающее твердость материала с размером его зерен, соблюдалось для поликристаллов cBN с размерами зерен $\geq 5-7 \mu m$. При уменьшении размера зерен до $3 \mu m$ и менее (вплоть до $0.6 \mu m$) такая зависимость была обратной. Это обусловлено изменением структурно-фазового состояния монофазного cBN с уменьшением размера зерен.

В Институте сверхтвердых материалов НАНУ на основе cBN разработаны материалы, выпускаемые под торговой маркой «киборит» [6]. Материалы формируются при высоких давлениях и температурах в результате реакционного спекания микропорошков cBN и алюминия. Матричной составляющей материала является cBN , а связующая фаза состава $AlN-AlB_2(AlB_{12})$ распределена преимущественно в стыках и по границам зерен cBN . Исследованиями установлено, что стопорами трещин в такой структуре являются главным образом межфазные границы [7]. Исходя из этого представляется, что прочность подобных материалов, полученных с использованием наноразмерного порошка cBN , может быть значительно повышена в результате увеличения протяженности межфазных границ.

В данной работе изложены результаты исследований, направленных на получение композита, подобного кибориту, но с использованием в качестве исходного субмикронного порошка cBN статического синтеза с содержанием фракций нанодиапазона $\sim 15\%$ по объему. В ходе исследований были изучены: а) структурные особенности исходного порошка cBN ; б) p , T -условия спекания композиций такого порошка с алюминием; в) структуры трех групп полученных поликристаллических образцов, одна из которых –

это образцы монофазного материала, полученные при $p = 7.7$ GPa и $T = 1750, 2100, 2300$ К, две другие – это образцы материала реакционного спекания с добавками в шихту по массе соответственно 2 и 10% Al; г) твердость и вязкость разрушения образцов наиболее высокой плотности.

Аттестацию исходного порошка проводили сочетанием методов: рентгенодифракционного анализа (XRD); дифракции электронов (ED); просвечивающей электронной микроскопии (TEM); лазерной гранулометрии (Laser Size Test – LST); измерения удельной поверхности (BET). Основные характеристики порошка приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики исходного порошка cBN, содержащего фракции нанодиапазона ~ 15%, и методы их определения

Характеристика	Метод	Величина
Содержание cBN, %	XRD	100
Удельная поверхность, m^2/cm^3	BET	30
Средний размер частиц, nm	LST; BET	600
Диапазон размеров частиц, nm	TEM	100–1000

Электронно-микроскопическими исследованиями установлено, что исходный порошок содержит частицы трех разновидностей. Первая, наиболее крупная составляющая представлена частицами размерами 1–0.7 μm . Они обычно являются пластинками и имеют в плоскости изображения хорошо выраженную полиэдрическую огранку. Редко в них наблюдаются единичные дислокации и дефекты упаковки. Приповерхностные зоны частиц дефектные и содержат мелкие (менее 30–50 nm) разориентированные области. Вторая составляющая – частицы размерами 0.1–0.3 μm . Они фрагментированные, имеют округлость в огранке и рельефные поверхности. Самая мелкая составляющая – это частицы размерами < 100 nm. Они расположены обычно (как налипшие) на развитых поверхностях более крупных частиц или же по боковым поверхностям их огранки. Содержание частиц размерами ≤ 100 nm в порошке не превышает ~ 15%.

Спекание образцов осуществляли в аппарате высокого давления типа «наковальня с углублением» (тороид) с графитовым нагревателем. В рабочем объеме диаметром 8 mm, высотой 5 mm коэффициент изостатичности, определяемый как отношение радиальной усадки к осевой [8], составлял 0.2 на стадии холодного прессования и 0.8–0.9 – на стадии высокотемпературного спекания. Исходное при комнатной температуре давление спекания составляло 7.7 GPa, температура $T = 1750, 2100$ и 2300 К.

Метод реакционного спекания порошковых композиций (cBN + Al) [7] включает два этапа – предварительную пропитку под давлением в условиях отсутствия смачивания алюминия нитрида бора и завершающее спекание при более высоких давлениях и температурах, обеспечивающих смачивание и химическое взаимодействие в системе cBN–Al.

Особенность пропитки прессовки порошка *c*BN с 15% наноразмерных частиц состояла в определенной последовательности процессов. После холодного прессования такого порошка при 2.5 GPa пористость компактов составляла 44% при диапазоне размеров пор в них 50–100 nm. Пропитка под давлением при 1200 K позволяла достичь гомогенного распределения Al в таких порах. Последующее завершающее спекание при 7.7 GPa и температурах 1750–2300 K осуществлялось в условиях смачивания алюминием, поэтому в локальных объемах по границам зерен *c*BN происходило растекание алюминия и завершалось реакционное взаимодействие. При этом обеспечивалось участие в реакциях наноразмерных частиц *c*BN.

Структурные исследования компактных образцов осуществляли методом ТЕМ тонких фольг и электронной микрофрактографии с помощью угольных реплик от естественных изломов. Эволюцию микроструктуры в образцах по мере повышения температуры спекания в интервале 1750–2100 K иллюстрируют рис. 1–4.

Далее на основе данных электронно-микроскопических исследований опишем, как проходит развитие микроструктуры монофазных поликристаллов и композитов с ростом температуры спекания.

Монофазные образцы на основе cBN. В образцах, полученных при $T = 1750$ K, (рис. 1) содержатся зерна двух диапазонов размеров: 0.5–0.8 и

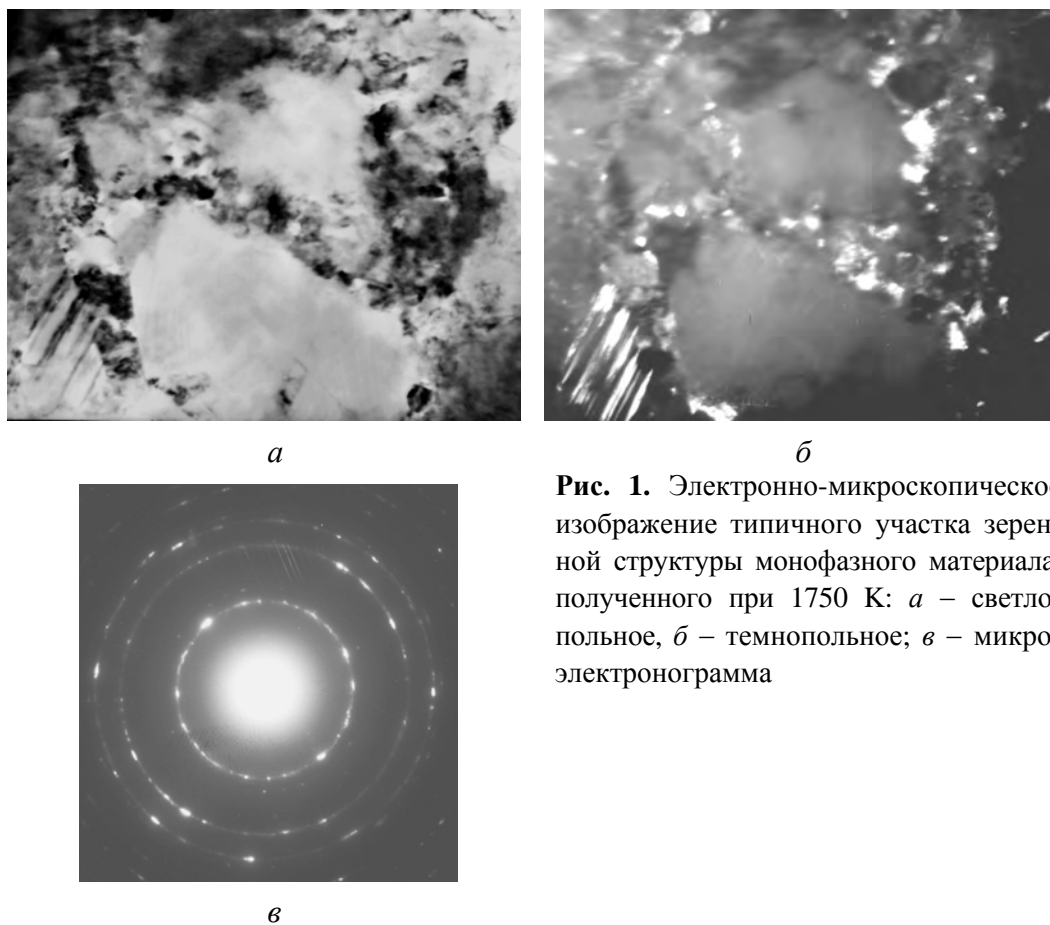


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение типичного участка зеренной структуры монофазного материала, полученного при 1750 K: *а* – светлоспольное, *б* – темнопольное; *в* – микроэлектроннограмма

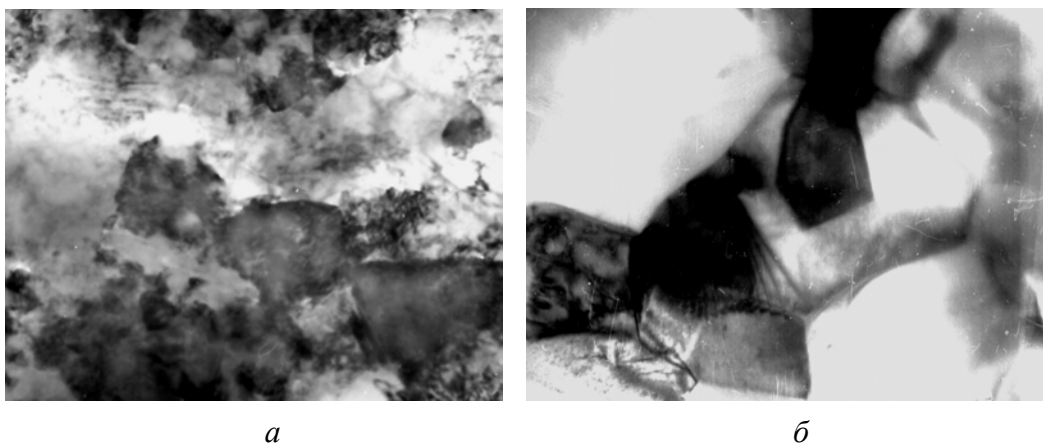


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение типичных участков зеренной структуры монофазного материала, полученного при 2100 (а) и 2300 К (б)

0.1–0.2 μm . Распределение крупных и мелких зерен однородно по объему образцов, в приповерхностных зонах крупных зерен выявляются группы дислокаций и множественные параллельные двойники. В прослойках мелких зерен, а также в поверхностях их сопряжения с крупными зернами имеются поры. Границы сопряжения между зернами являются практически нацело механическими, т.е. образующимися в результате формирования контакта за счет сближения независимых исходных частиц под действием внешней нагрузки. Образцы монофазны, графитоподобный нитрид бора в них не обнаружен.

В образцах, полученных при 2100 К, (рис. 2,а) содержатся зерна размерами 0.3–0.7 μm и 50–70 nm, фактически имеет место диспергирование зерен размерами < 0.3 μm . Как было отмечено, такие зерна сильно фрагментированные уже в исходном состоянии, и в процессе спекания в них проходит первичная рекристаллизация. Формирование нанодисперсных зерен указывает на то, что центрами рекристаллизации являются разориентированные фрагменты. Распределение зерен различных масштабов в образцах однородно. В крупных зернах выявляются плотные сгущения дислокаций. Для образцов характерны межзеренные границы трех видов: между мелкими зернами, между мелкими и крупными, а также между крупными зернами. Только границы первого вида являются тонкими, хорошо сформированными, границы двух последних видов сильно дефектные. Наличие тонких границ сопряжения между мелкими зернами указывает на развитие собирательной рекристаллизации в системе таких зерен. Микродифракционными исследованиями установлено, что в образцах только в отдельных изолированных микрообъемах выявляется графитоподобный нитрида бора.

Для образцов, полученных при 2300 К, (рис. 2,б) характерна сильная неоднородность зеренной структуры по объему. В них локально содержатся области, типичные для образцов, полученных при 2100 К, а также крупнозернистые области. Размеры зерен в областях последнего типа достигают

1.2–2.0 μm и больше, при этом такие крупные зерна находятся в оторочке мелких (0.3–0.5 μm), и между ними имеются тонкие границы. Зерна обоих масштабов в таких областях являются совершенными, лишь в некоторых зернах наблюдаются группы дислокаций. Между этими областями микроструктуры, отличающимися размерами и субструктурой зерен, выявляются несплошности, в которых содержится графитоподобный нитрид бора. Выявленные особенности зеренной структуры образцов и структурного состояния границ между ними указывают, что при спекании при 2300 К развитие собирательной рекристаллизации проходит во всем объеме, а не только в системе нанодисперсных зерен, как это характерно для образцов, полученных при $T = 2100$ К.

Образцы на основе исходного состава (cBN + Al). В микроструктуре образцов, полученных при $T = 1750$ К, (рис. 3) имеются зерна cBN двух диапазонов размеров (0.3–0.8 и 0.1–0.2 μm), а также зерна нитрида алюминия размерами 15–30 nm. О наличии бориды алюминия в образцах сделать заключение нельзя, поскольку на микроэлектроннограммах наиболее сильные отражения бориды алюминия весьма близки к сильным отражениям нитрида алюминия и cBN. Распределение нитрида алюминия среди зерен является однородным: на темнопольных изображениях в рефлексе 100_{AlN} видно, что нанодисперсные зерна AlN распределены в прослойках мелких зерен cBN, находящихся между более крупными (рис. 3). Это обуславливает тот факт, что в образце фактически имеются только межфазные границы cBN–AlN и границы между нанозернами AlN, контакты между зернами cBN практически полностью отсутствуют. В зернах нитрида бора наблюдаются лишь редкие группы дислокаций. Графитоподобный нитрид бора в образцах не обнаружен.

Образцы, полученные при $T = 2100$ К, (рис. 4) имеют тип микроструктуры, характерный для образцов, полученных при $T = 1750$ К: зерна нитрида бора находятся в оболочке более дисперсных зерен связки на основе нитрида алюминия. Диапазон размеров зерен нитрида бора практически не изменяется. В наиболее крупных зернах выявляются скопления дислокаций. Образцы беспористые. В них содержатся сплошные хорошо сформированные границы: как межфазные cBN–AlN, так и межзеренные AlN–AlN. Размеры зерен нитрида алюминия (100–150 nm) увеличены по сравнению с их размерами в образцах, полученных при $T = 1750$ К. Некоторое укрупнение зерен обусловлено развитием начальной стадии собирательной рекристаллизации в системе зерен нитрида алюминия, что подтверждается наличием между зернами хорошо сформированных тонких границ (рис. 4,б). При анализе микроэлектроннограмм от участков образцов, содержащих зерна нитридов бора и алюминия, хорошо выявляются рефлексы, сопутствующие единичным рефлексам 111 нитрида бора. Расчет показывает, что они соответствуют межплоскостному расстоянию 0.204 nm, что близко соответствующему расстоянию наиболее сильного отражения диборида алюминия 101 ($d = 0.2037$ nm).

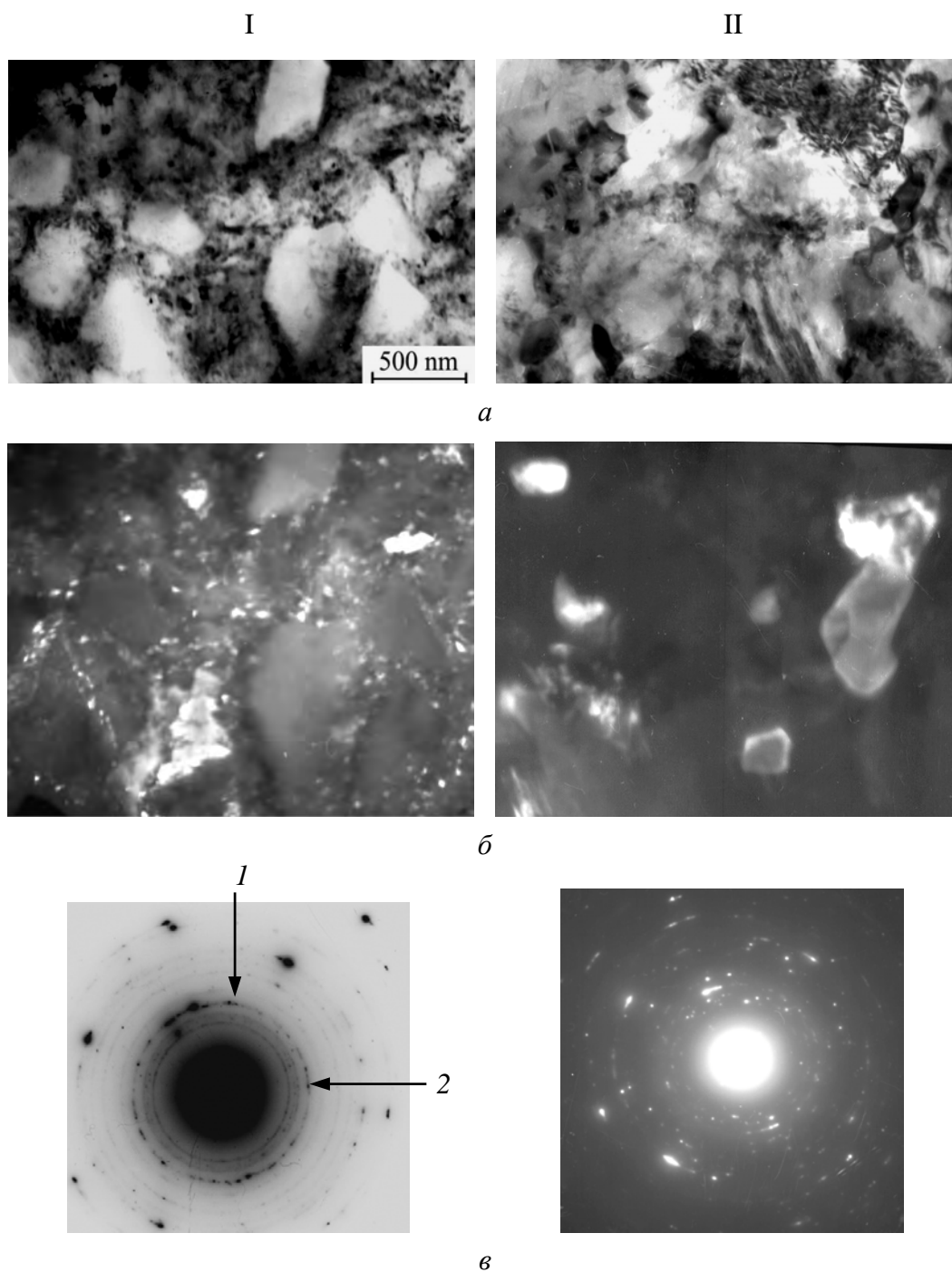


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение типичного участка зеренной структуры композита, полученного реакционным спеканием ($cBN + 10\% Al$) при $T = 1750$ К (I) и $T = 2100$ К (II): *a* – светлопольное, *б* – темнопольное, *в* – микроэлектроннограмма в рефлексах: I – 100_{AlN} (1) и 111_{cBN} (2); II – 100_{AlN}

Для образцов, полученных при $T = 2300$ К, характерно значительное укрупнение (до $0.3-1 \mu m$) зерен нитрида алюминия. Между такими зернами имеются тонкие границы, а в зернах – группы дислокаций. Размеры зерен

нитрида бора не изменяются, в них имеются скопления дислокаций, которые подобны наблюдаемым в образцах, полученных при $T = 2100$ К. В приповерхностных зонах зерен *c*BN проходит сильная фрагментация. Образцы являются пористыми, причем поры содержатся в стыках зерен, по межфазным (*c*BN–AlN) и межзеренным (AlN–AlN) границам. Образование пор в образцах с ростом температуры их спекания может быть объяснено развитием процессов ползучести при спекании. Подтверждением являются такие особенности зеренной микроструктуры образцов, как наличие тонких межзеренных (AlN–AlN) границ с появлением остроугольных пор в стыках зерен и формирование несплошностей в межфазных (AlN–*c*BN) границах. При этом в приповерхностных зонах зерен *c*BN, как было уже отмечено, проходит сильная деформация и фрагментация. Подобные структурные превращения обычно имеют место при деформации в условиях ползучести.

Результаты структурных исследований позволяют заключить, что механизмы структурных превращений при спекании монофазного сфалеритного нитрида бора и композита (нитрид бора + связка на основе нитрида алюминия) существенно различны. В первом материале начальная стадия при $T = 1750$ К проходит в условиях подавления поатомных диффузионных процессов в нитриде бора и поэтому контролируется только структурными превращениями в системе частиц различных размеров и различного структурного состояния. Поскольку частицы мелкой ($< 0.5 \mu\text{m}$) составляющей уже в исходном состоянии являются сильно фрагментированными, на их основе проходит рекристаллизация (первичная и последующая собирательная) при температуре спекания 2100 К. Это способствует тому, что в системе мелких зерен формируются сплошные границы межзеренного типа. В местах контакта мелких и крупных зерен локально возникают только такие границы. При спекании выше 2100 К развитие структурных превращений контролируется поатомными диффузионными процессами – имеет место собирательная рекристаллизация нитрида бора, что способствует укрупнению зерен. Причем этот процесс проходит сильно неоднородно по объему образцов.

В присутствии алюминия начальная стадия спекания при 1750 К определяется его химическим взаимодействием с *c*BN и образованием связующей фазы, в которой надежно идентифицируется методом электронной микродифракции только нитрид алюминия. Связующая фаза образуется в нанодисперсном состоянии и равномерно распределяется по границам зерен нитрида бора. Это способствует тому, что дальнейшее спекание материала проходит в отсутствие контактов между зернами нитрида бора (имеются контакты межфазные *c*BN–AlN и межзеренные AlN–AlN) и определяется присутствием связки. При 2100 К материал становится беспористым, в нем происходит формирование межфазных и межзеренных границ, при этом имеет место собирательная рекристаллизация нитрида алюминия. При более высоких температурах в композите осуществляется пластическая деформация путем ползучести, что способствует разуплотнению материала. Несплошности образуются как в связующей фазе (в стыках зерен), так и в межфазных границах.

Таблица 2

Характеристики РСВН в зависимости от состава шихты и дисперсности порошков сBN

Характеристики	В данной работе			Киборит-1	Киборит-2
	0.6	0.6	0.6		
Средний размер частиц сBN в шихте, μm	0.6	0.6	0.6	5	30
Содержание нанофракции сBN в шихте, %	~ 15	~ 15	~ 15	0	0
Содержание Al в шихте, %	0	2	10	2	10
Плотность спеченных образцов ρ/ρ_0	0.95	0.96	0.96	0.99	0.99
Твердость (HK10), GPa	28 ± 1	–	31 ± 2	34	29
Твердость (HV5), GPa	–	26 ± 2	28 ± 1.5	–	–
Трещиностойкость, $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$	–	10.5 ± 0.6	7.5 ± 0.5	8.4	10.5
Назначение материала для операции металлообработки	–	Финишной		Полуфинишной и черновой	

В табл. 2 приведены данные о микромеханических свойствах высокоплотных образцов (полученных при $T = 2100$ К) на основе порошков сBN (содержащих ~ 15% фракций нанодиапазона) монофазных и при содержании в исходной шихте 2 и 10% алюминия. Для сравнения приведены также свойства аналогичных материалов, получаемых из микропорошков, – киборита-1 и киборита-2. Видно, что монофазные поликристаллы сBN имеют более низкие значения твердости и плотности по сравнению с поликристаллами композиционного состава. Поликристаллы из порошка сBN, содержащего 15% нанофракций, с добавками 2 или 10% Al имеют значения твердости и трещиностойкости, близкие к значениям этих характеристик для поликристаллов из микропорошков.

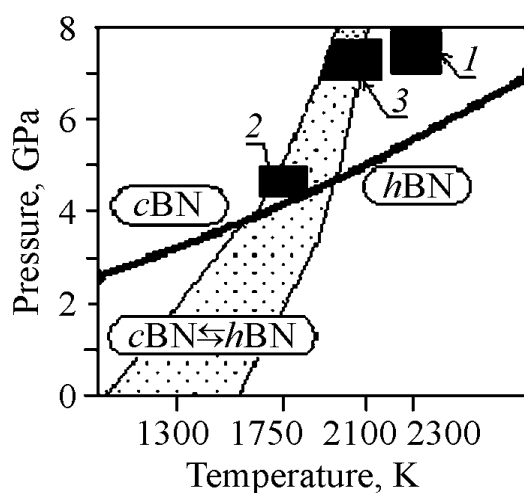


Рис. 4. p, T -области заключительной стадии реакционного спекания сBN с Al на фазовой диаграмме нитрида бора: 1 – киборит-1, 2 – киборит-2, 3 – новый материал с использованием порошка сBN, содержащего фракции нанодиапазона

Тот факт, что в материале на основе сBN, содержащего 15% нанофракций, не удалось достичь повышения механических характеристик за счет увеличения протяженности межфазных границ в его микроструктуре, может быть объяснен более низкой плотностью материала, а также, скорее всего, неоднородностью микроструктуры по объему исследуемых образцов. Последнее определяется наличием нанодисперсной составляющей в исходном порошке, что обуславливает наличие нанодисперсной пористости в исходной прессовке и вы-

званное этим негомогенное распределение алюминия. В то же время поскольку такой материал в отличие от киборита-1 и киборита-2 имеет субмикроструктурную зеренную структуру, он может быть перспективным для финишных операций металлообработки.

По результатам изучения микроструктуры и свойств полученных и исследованных в данной работе РСВН можно предложить оптимальные p , T -области параметров их спекания (рис. 4).

Выводы

1. Комплексное изучение процессов спекания при высоких давлениях и температурах РСВН с размерами частиц $\leq 1 \mu\text{m}$, содержащего $\sim 15\%$ нанодисперсий, исследование структурообразования, а также оценка некоторых механических свойств монофазных поликристаллов $c\text{BN}$ и композитов, полученных реакционным спеканием с алюминием, позволило установить оптимальную область p , T -параметров спекания и получить новый РСВН, характеризующийся субмикронной зеренной структурой и гомогенным распределением фазовых составляющих. Механические свойства композита близки к таковым для известных материалов киборит-1 и киборит-2. Он может быть рекомендован для изготовления инструмента, предназначенного для финишных операций металлообработки.

2. Особенностью структуры монофазных поликристаллов $c\text{BN}$, полученных из порошков с 15% нанодисперсий, являются недостаточно прочные границы $c\text{BN}-c\text{BN}$. При реакционном спекании этих порошков с предварительной пропиткой алюминием вместо непрерывного каркаса $c\text{BN}$, получаемого при спекании микропорошков, образуется высокодисперсная структура фазы $c\text{BN}$ в оболочке связующей керамики AlN , причем зеренная структура AlN близка к нанодиапазону. Релаксация трещин на межфазных границах $c\text{BN}-\text{AlN}$ обеспечивает трещиностойкость материала.

Работа выполнена при частичном финансировании по комплексной программе фундаментальных исследований НАН Украины на 2006 год «Наноструктурні системи, наноматеріали, нанотехнології» согласно распоряжению Президиума НАН Украины от 03.05.06 № 253, проект 118/06-Н.

1. J. Barry, G. Akdogan, P. Smyth et al., The 1st International Industrial Diamond Conference, 20–21 October 2005, Barselona, Spain (2005).
2. Sumiboron PCBN Blanks/ <http://www.sumitomodiamond.com/boron.htm>.
3. Polycrystalline cubic boron nitride (Amorite)/Element six, <http://www.e6.com/e6/intro.htm>.
4. А.В. Рагуля, В.В. Скороход, Тези конференції НАНСИС-2004, 12–14 жовтня 2004, Київ, Україна (2004), с. 34.
5. Н.П. Беженар, А.А. Шульженко, С.А. Божко, Н.Н. Белявина, В.Я. Маркив, Сверхтвердые материалы № 4, 24 (2002).

6. Н.В. Новиков, А.А. Шульженко, Н.П. Беженар и др., Инструментальный світ № 1, 10 (2002).
7. Н.П. Беженар, в кн.: Сверхтвердые материалы, Т. 1. Синтез алмаза и подобных материалов, А.А. Шульженко (ред.), ИСМ им. В.Н. Бакуля, ИПЦ «АЛКОН» НАНУ, Киев (2003).
8. Н.П. Беженар, С.А. Божко, Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов, ИСМ НАН Украины, Киев (2000).

N.P. Bezhenar, A.A. Shulzhenko, S.A. Bozhko, G.S. Oleynik

SINTERING OF POLYCRYSTALLINE MATERIALS ON THE BASIS OF CUBIC BORON NITRIDE FROM THE SUBMICRONIC POWDERS CONTAINING FRACTIONS OF NANOMETER PARTICLE SIZE

The formation of structure and properties of polycrystal at sintering powders of the cubic boron nitride *c*BN containing fractions of nanometer particle size, including the reaction sintering with aluminium has been studied. The experiment was carried out in a high pressure apparatus at $p = 7.7$ GPa, $T = 2100$ K. The density, hardness, crack-growth resistance and structure of the obtained samples were researched. The material obtained by the reaction sintering with Al of powders *c*BN, containing 15% of fractions of nanometer particle size, essentially differs in structure from similar materials from micropowders (kiborite-1 and kiborite-2). The AlN grain size is close to nanometer range. Such structure has determined increased crack-growth resistance of the material.

Fig. 1. Electron-microscope image of grain structure typical section for monophase material obtained at 1750 K: *a* – light-field, *b* – dark-field; *c* – microelectron diffraction pattern

Fig. 2. Electron-microscope image of grain structure typical sections for monophase material obtained at 2100 (*a*) and 2300 K (*b*)

Fig. 3. Electron-microscope image of grain structure typical section for composite obtained by reaction sintering (*c*BN + 10% Al), $T = 1750$ K (I) and $T = 2100$ K (II): *a* – light-field, *b* – dark-field, *c* – microelectron diffraction pattern in reflexes: I – 100_{AlN} (1) и 111_{cBN} (2); II – 100_{AlN}

Fig. 4. p, T -areas of a closing stage of reaction sintering *c*BN with Al on the phase diagram of boron nitride: 1 – kiborite-1, 2 – kiborite-2, 3 – a new material with use of *c*BN powder containing nanopowder fractions