

УДК 661.657.5;621.762.5

**Я. М. Романенко, М. П. Беженар**, д-р техн. наук

*Институт надтвердых материалов им. В.М. Бакуля НАН Украины, м. Київ*

## **ГУСТИНА І ФАЗОВИЙ СКЛАД НАДТВЕРДИХ КОМПОЗИТИВ СИСТЕМИ cBN–Al ЗАЛЕЖНО ВІД ЗЕРНОВОГО СКЛАДУ ШИХТИ**

*Досліджено вплив зернового складу на густину та фазовий склад надтвердих PCBN композитів системи cBN–Al. Встановлено, що збільшення крупної фракції cBN у шихті сприяє збільшенню густини композиту, найбільша густина при вмісті 70% крупної фракції. Фазовий склад композиту змінюється зі збільшенням частки крупної фракції в шихті, фаза дибориду алюмінію фіксується тільки при вмісті крупної фракції 70% і більше.*

**Ключові слова:** нітрид бору, тиск, температура, спікання, ущільнення, структура, густина, шихта, фазовий склад.

Полікристалічні надтверді матеріали на основі кубічного нітриду бору відомі на світовому ринку як інструментальні матеріали PCBN. До переваг PCBN належать висока термічна стійкість та хімічна нейтральність до сплавів на основі заліза, тому як інструментальний матеріал вони не мають конкурентів у лезовому інструменті при обробленні вуглецевих і легованих сталей, чавунів, високолегованих спеціальних сплавів [1].

Спікання в умовах високого тиску порошків кубічного нітриду бору з алюмінієм – загально визнаний у світовій практиці метод одержання полікристалічних матеріалів на основі cBN [2–5]. Підставою для цього є відносно невисока температура плавлення алюмінію та оптимальні фізико-механічні властивості кераміки, що утворюється при взаємодії cBN та Al (AlN, AlB<sub>2</sub>, AlB<sub>12</sub>) і забезпечує міцність зв'язків по границях зерен полікристалу [6]. Найвідоміші інструментальні матеріали, що одержані в цій системі – різальні пластини PCBN Амборит фірми «ElementSix» [3; 4], а також розроблений в Україні матеріал киборит [7].

Для кожної марки PCBN матеріалів характерні сталі фазовий склад та свій набір фізичних і фізико-механічних властивостей, що визначаються технологією одержання PCBN. Слово «технологія» включає обладнання (пресова установка, апарат високого тиску, складові комірки високого тиску), сировину (вихідні порошки, їх зернистість і реальна структура, склад шихти для спікання) та способи оброблення (тиск, температура, тривалість спікання).

Фізичною характеристикою матеріалу, тісно пов'язаною з його фазовим складом і пористою структурою, є густина. Інструментальні PCBN матеріали, які одержують спіканням при високому тиску порошків системи cBN–Al, практично безпористі. Цьому сприяють особливості технології одержання таких матеріалів, а саме застосування високого тиску (понад 4 ГПа), і наявність при температурі спікання рідкого алюмінію, який спочатку просочує стиснений каркас з кубічного нітриду бору, а потім хімічно взаємодіє з cBN, утворюючи нові сполуки – складові зв'язки PCBN композиту. Підтвердженням безпористості таких композитів є дані металографічних досліджень матеріалів амбориту і кибориту. З огляду на це можна вважати, що на густину PCBN композитів, одержаних в системі cBN–Al з дотриманням умов технології щодо тиску, температури та тривалості спікання, найбільшою мірою впливають фазовий склад композиту та дефектність вихідних і одержаних у результаті реакційного спікання фаз.

Для інструментальних PCBN матеріалів одним з жорстко регламентованих технологічних чинників є розмір зерен надтвердої фази. Наприклад, характеристики продукції PCBN фірми «ElementSix» наведено в табл. 1. Для кожного з чотирьох наведених

продуктів розмір зерен вихідного cBN доволі обмежений. Густину своїх продуктів вказана фірма теж приводить з високою точністю (0,1 – 0,15%). Водночас, діапазон розмірів зерен вихідного cBN матеріалів групи кибориту (табл. 2) ширший, особливо для кибориту-2; відхилення за густиною також значиміші (до 0,5% для кибориту-2 і до 0,8% для кибориту-1). Можливо, саме розмір зерен cBN у вихідній шихті є значимим чинником впливу на фазовий склад композиту і відповідно на його густину.

Метою даного дослідження – вивчити вплив розмірів зерен вихідних порошків кубічного нітриду бору на фазовий склад і густину композитів, одержаних при спіканні порошків системи cBN–Al.

Таблиця 1. Характеристики продукції PCBN фірми «ElementSix» (ПАР) [3; 4]

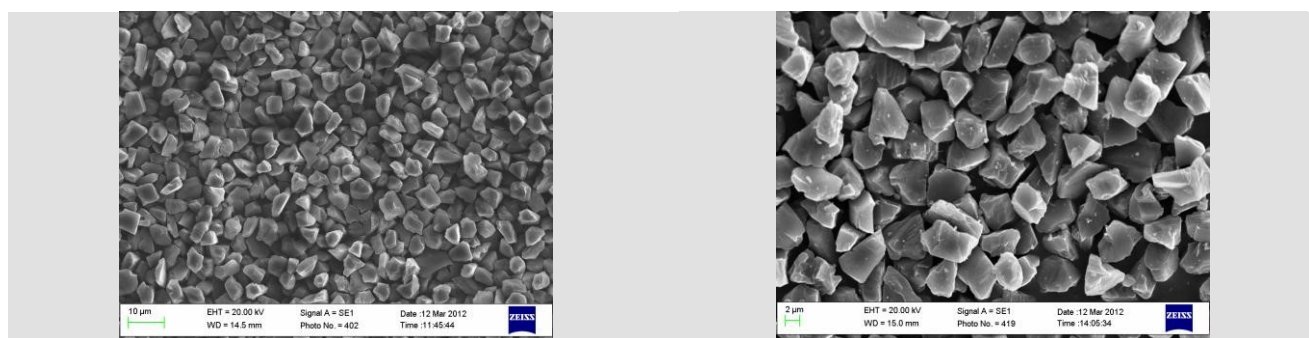
Марка	AMB90	DBA80	DBC50	DCN450
Вміст cBN, %	90	80	50	45
Інші фази	Сполуки Al	Сполуки Ti та Al	TiC	TiN
Розмір зерен cBN, мкм	7–9	5–7	1,5–2	0,5–1
Густина, г/см <sup>3</sup>	3,42	3,52	4,28	–

Таблиця 2. Характеристики продукції PCBN ІНМ НАН України Киборит [7; 8]

Марка	Киборит-1	Киборит-2	Киборит-3
Вміст cBN, %	96–97	84	70–75
Інші фази	AlN, AlB <sub>12</sub>	AlN, AlB <sub>2</sub>	TiC, AlN, AlB <sub>2</sub>
Розмір зерен cBN, мкм	3–14	5–60	3–7
Густина, г/см <sup>3</sup>	3,40–3,45	3,35–3,38	3,65–3,67

### Отримання зразків і методики дослідження

Для приготування шихти використовували порошки cBN марки КМ зернистістю 3/2 і 60/40 (рис. 1) виробництва концерну «АЛКОН» НАН України та порошок алюмінію марки АСД (фракція – 40).



а

б

Рис.1. Загальний вигляд порошків cBN марки КМ зернистістю: а – 3/2 мкм; б – 60/40 мкм

В якості вихідної шихти досліджували 5 варіантів суміші: а) КМ 3/2 + Al - 40 (9:1); б) КМ 3/2 + КМ 60/40 + Al - 40 (7:2:1); в) КМ 3/2 + КМ 60/40 + Al - 40 (9:9:2); г) КМ 3/2 + КМ 60/40 + Al - 40 (2:7:1); д) КМ 60/40 + Al - 40 (9:1).

Питома поверхня порошку cBN марки КМ 3/2 становила 2,80 м<sup>2</sup>/г, а порошку КМ 60/40 – 0,11 м<sup>2</sup>/г [9]. Питома поверхня порошку cBN для кожного варіанта шихти наведено в табл. 3. Як бачимо, зі збільшенням частки крупної фракції питома поверхня порошків cBN зменшується.

Таблиця 3. Питома поверхня порошоків cBN у шихті

Шихта	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>v</i>	<i>z</i>	<i>d</i>
$S, \text{м}^2/\text{г}$	2,80	2,2	1,46	0,71	0,11

Технологічна схема одержання PCBN матеріалів така: складання комірки високого тиску (КВТ); переміщення її до апарату високого тиску (АВТ); пресування за кімнатної температури шихти в робочому об'ємі КВТ (холодне пресування), спікання за високого тиску. У разі спікання з участю рідкої фази можливий проміжний етап просочення рідиною стисненого порошку cBN.

Композит одержували із застосуванням проміжного етапу – просочення порошку cBN рідким алюмінієм. Для дослідження зібрали по 7 контейнерів з кожної шихти, в усіх складаннях по два зразки (рис. 2). Термобаричне оброблення (холодне пресування, просочення, спікання) здійснювали у сталевому АВТ «ковадло з заглибленням» (КЗ) з діаметром лунки 40 мм (рис 2).

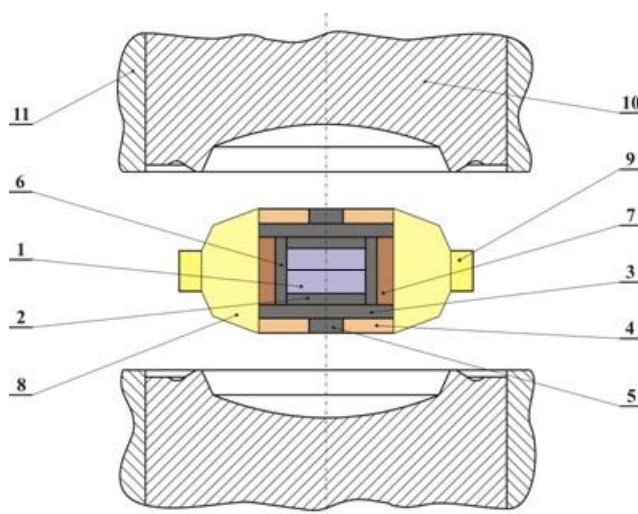


Рис. 2. Схема зборки комірки високого тиску в АВТ типу «ковадло з заглибленням»: 1 – шихта для спікання; 2, 3 – пресовані диски з графіту; 4 – шайба з літографського каменю; 5 – торцевий нагрівач; 6 – трубчастий графітовий нагрівач; 7 – втулка з пірофіліту; 8 – контейнер з літографського каменю; 9 – муфта (поліхлорвініл); 10 – матриця (Р6М5); 11 – блок скріплюючих кілець

З кожної шихти одержали 14 зразків: два зразки після холодного пресування ( $p = 4,2$  ГПа;  $T = 300$  К), два зразки після просочення ( $p = 2,5$  ГПа;  $T = 1100$  К) та 10 зразків після остаточного спікання (дві стадії: просочення при  $p = 2,5$  ГПа;  $T = 1100$  К;  $t = 30$  с; спікання при  $p = 4,2$  ГПа;  $T = 1750$  К;  $t = 4$  хв).

Одержані зразки піддавали механічному обробленню (плоске шліфування і заокруглювання вільним та зв'язаним абразивом) для очищення поверхні, надання зразкам необхідної форми і якості поверхні відповідно до методик подальших досліджень. Після механічного оброблення визначали густину всіх зразків і фазовий склад їх частини (по 7 з партії, по одному з вихідної шихти, після холодного пресування, просочення і 4 після остаточного спікання – разом 35 зразків). Зразки після механічного оброблення мали правильну геометричну форму (циліндр діаметром 10 мм і висотою 4 мм), тому густину визначали точним вимірюванням їх діаметра, висоти та маси; точність визначення густини становила 0,3%. Для

зразків, що не підлягали механічному обробленню через низьку міцність (після складання і холодного пресування), точність вимірювання густини становила 3%.

Фазовий склад композитів визначали рентгеноструктурним аналізом на рентгенівському дифрактометрі «ДРОН-3» у  $\text{Cu K}\alpha$ - випромінюванні.

### Результати дослідження та їх обговорення

Результати дослідження фазового складу та густини експериментальних зразків подано в табл. 4. Наведено середні значення густини за двома зразками на етапах складання, холодного пресування та просочення і за 10 зразками, одержаними після остаточного двостадійного спікання.

Таблиця 4. Густина та фазовий склад дослідних зразків

Параметр	Значення для зразка шихти				
	а	б	в	г	д
<b>Після зборки (набивання)</b>					
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	1,92	2,14	2,39	2,34	1,98
$\rho$ , %	55±3	63±3	70±3	69±3	58±3
<b>Після холодного пресування (4,2 ГПа; 300 К)</b>					
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	2,33	2,87	2,87	3,00	2,93
$\rho$ , %	70,9±4	87±4	84±4	88±4	86±4
<b>Фазовий склад, мас. %</b>	84 cBN 10 Al 6 hBN	85 cBN 10 Al 5 hBN	90 cBN 10 Al	90 cBN 10 Al	90 cBN 10 Al
<b>Після просочення (2,5 ГПа; 1100 К, 30 с)</b>					
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	2,87	3,05	3,14	3,26	3,27
$\rho$ , %	84,6±0,7	89,8±0,7	92,5±0,7	96,1±0,7	96,4±0,7
<b>Фазовий склад, мас. %</b>	90 cBN 10 Al	90 cBN 10 Al	90 cBN 10 Al	90 cBN 10 Al	90 cBN 10 Al
<b>Після спікання (4,2 ГПа; 1750 К, 4 хв)</b>					
$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	3,315	3,337	3,349	3,356	3,353
$\rho$ , %	97,5	98,1	98,5	99,6	99,5
<b>Фазовий склад, мас. %</b>	90 cBN 10AlN	90 cBN 10AlN	87 cBN 13AlN	78 cBN 10AlN 1 AlB <sub>2</sub> 1Al	86,7cBN 10AlN 3 AlB <sub>2</sub> 0,3 Al

Після зборки найвищу густину – 2,34 г/см<sup>3</sup> (69%) – мали зразки з шихти *г*, найнижчу – 1,92 г/см<sup>3</sup> (55%) – зразки з шихти *а*. Слід зазначити незначну відмінність в густині для дослідів, в яких використовували монофракції порошоків cBN (зразки з шихти *а* і *д*), для варіантів шихти, де використовували суміш фракцій cBN (КМ 3/2 і КМ 60/40, зразки з шихти *б*, *в* і *г*), щільність упаковки частинок порошку після засипання і утрясання значно вища. Фазовий склад вихідної шихти скрізь однаковий – 90% за масою cBN і 10% за масою алюмінію.

Після оброблення холодним пресуванням ( $p = 4,2$  ГПа,  $T = 300$ К) найвищу густину (3,00 г/см<sup>3</sup>, 88%) мали зразки з шихти *г* і (2,93 г/см<sup>3</sup>, 86%) *д*, найнижчу – (2,33 г/см<sup>3</sup>, 70,9%) зразки з шихти *а* (рис. 3). Висока густина зразків з шихти *д* зумовлювалась значним подрібненням зерен порошку cBN (КМ 60/40) при холодному пресуванні: дрібні порошки cBN (КМ 3/2) за таких умов практично не подрібнювались [10]. Висока густина зразків з шихти з використанням суміші порошоків cBN крупної і дрібної фракцій зумовлювалась

потраплянням дрібних зерен до пор між великими частинками. Модель такого ущільнення показано в [11], причому така ситуація характерна як для етапу насипання-утрясання, так і холодного пресування.

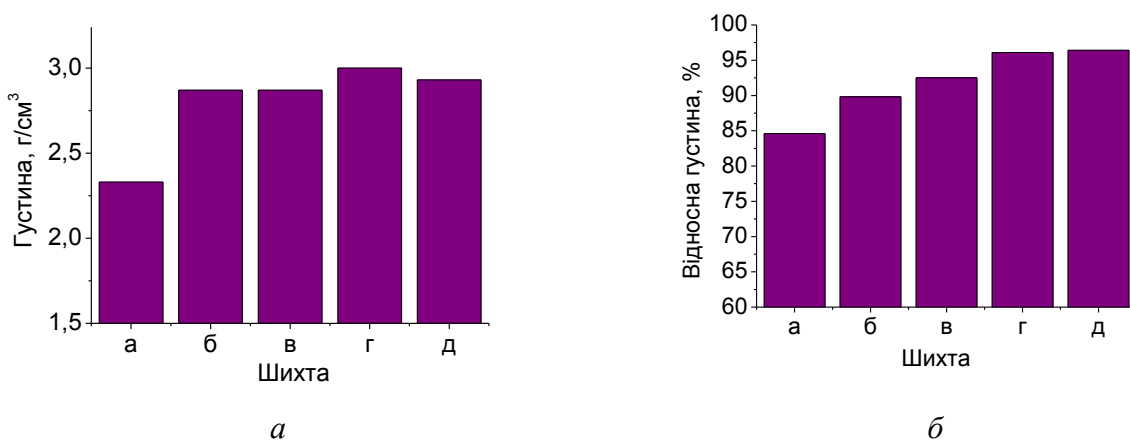


Рис. 3 – Густина зразків, отриманих з шихти а–г: а) – після холодного пресування ( $p = 4,2$  ГПа,  $T = 300$  К); б) – після просочення ( $p = 2,5$  ГПа;  $T = 1100$  К;  $t = 30$  с)

Згідно з даними рентгеноструктурного аналізу після холодного пресування хімічної взаємодії між BN та Al не відбувається, проте виявлено вміст графітоподібного BN в кількості 6 і 5 % у зразках шихти а і б відповідно (див. табл. 4). Зразки з шихти в, г, д двофазні (сBN + Al).

Експериментально [12] встановлено можливість фазового перетворення сBN  $\rightarrow$  hBN у субмікронних і нанорозмірних порошках сBN за кімнатної температури під тиском 1,6–7,7 ГПа, тобто в області термодинамічної стабільності сфалеритної модифікації нітриду бору. Таке перетворення відбувається внаслідок взаємопов'язаного механізму інтенсифікації генерації дислокації з фазовим перетворенням у субмікронній фракції порошку, за високого тиску. Цьому сприяє і наявність зсувної компоненти напруження на контактах зерен сBN внаслідок неізостатичності холодного пресування в АВТ [12]. Стимулює фазовий перехід сBN  $\rightarrow$  hBN наявність адсорбованих і хемосорбованих атомів кисню на поверхні порошків сBN. Крім того, атоми кисню можуть утворювати тверді розчини у кристалічній ґратці сBN шляхом гетеровалентного заміщення атомів азоту [13]. Утворення розчинів заміщення азоту киснем зумовлює зміщення лінії рівноваги на  $p, T$ -діаграмі в бік нижчих температури, що призводить до дестабілізації сфалеритної фази [14].

Після просочення ( $p = 2,5$  ГПа;  $T = 1100$  К;  $t = 30$  с) найвищу густина –  $3,27$  г/см<sup>3</sup> (96,4%) – мають зразки шихти г і д, найнижчу –  $2,87$  г/см<sup>3</sup> (84,6%) – зразки шихти а (див. рис. 3, б). Високу густина зразків шихти г, д спричиняє вища густина на попередніх етапах одержання композитів, а саме при зборці та холодному пресуванні. Усі зразки двофазні (сBN + Al), фазовий склад композитів відповідає складу вихідної суміші (див. табл. 4).

На завершальному етапі спікання ( $p = 4,2$  ГПа;  $T = 1750$  К;  $t = 4$  хв) завершують формуватись структура і фазовий склад РСBN композиту. На рис. 4 показано густина для відповідних зразків шихти: а –  $3,32$  г/см<sup>3</sup> (97,5%); б –  $3,34$  г/см<sup>3</sup> (98,1%); в –  $3,35$  г/см<sup>3</sup> (98,5%); г –  $3,36$  г/см<sup>3</sup> (99,6%); д –  $3,35$  г/см<sup>3</sup> (99,5%). Наведені в дужках значення відносної густини характерні для випадку, коли хімічна взаємодія компонентів шихти відбувається за реакцією:



У цьому разі фазовий склад композиту такий: 84% cBN, 10 % AlN, 6% AlB<sub>2</sub>, густина безпористого композиту 3,40 г/см<sup>3</sup>.

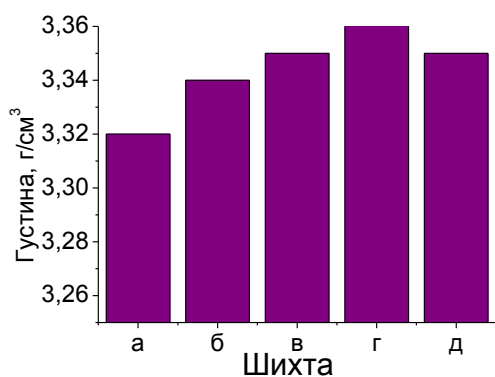


Рис. 4. Густина зразків, отриманих після остаточного спікання (дві стадії: просочення при  $p = 2,5$  ГПа,  $T = 1100$  К,  $t = 30$  с; спікання при  $p = 4,2$  ГПа,  $T = 1750$  К,  $t = 4$  хв)

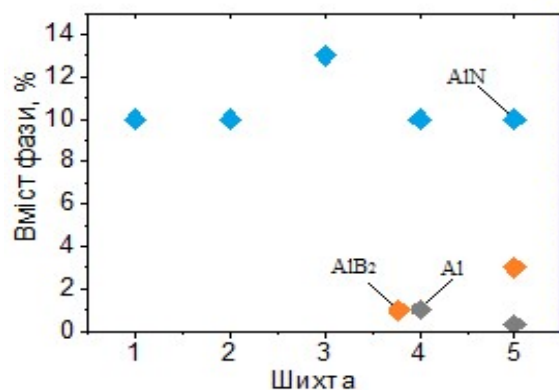
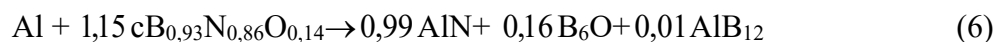
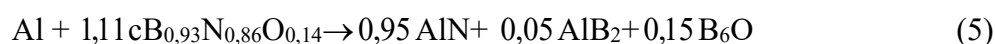
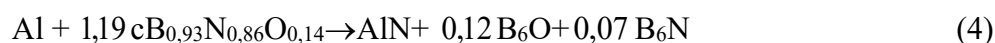
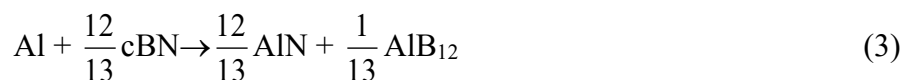


Рис. 5. Фазовий склад зразків, отриманих після повного спікання (дві стадії, просочення при  $p = 2,5$  ГПа,  $T = 1100$  К,  $t = 30$  с; спікання при  $p = 4,2$  ГПа,  $T = 1750$  К,  $t = 4$  хв)

Густину зразків після остаточного спікання наведені в табл. 4 і показано на рис. 4, за фазовим складом – відповідно в табл. 4 і на рис. 5. Як впливає, фаза AlB<sub>2</sub> ідентифікована тільки у зразках шихти  $г$  і  $д$ : відповідно 1 і 3 мас.%. За даними XRD, зразки шихти  $а$ ,  $б$  і  $в$  двофазні, складаються з cBN та AlN. Найімовірніше це зумовлюється вмістом у композиті боридних фаз, які через низький атомний фактор і фактор повторюваності не фіксуються на рентгенограмах. Серед таких  $\alpha$ AlB<sub>12</sub>,  $\beta$ AlB<sub>12</sub>,  $\gamma$ AlB<sub>12</sub>, AlB<sub>10</sub>, B<sub>6</sub>N, B<sub>6</sub>O, можливо, модифікації Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Найбільш ймовірні реакції, які могли відбуватися в шихті наведені нижче:



Слід зауважити, що при спіканні одночасно може відбуватись хімічна взаємодія за кількома реакціями. Це особливо показово для зразків шихти  $г$  і  $д$ , де поряд із взаємодією за реакцією (1) повинна відбуватись реакційна взаємодія за однією з реакцій (2) – (6), тому що дибориду алюмінію в композиті виявлено значно менше (1 і 3 %), ніж повинно бути (6% за реакцією (1)).

Розраховані значення густини композитів для випадків, коли хімічна взаємодія у компонентів шихти відбувається тільки за однією реакцією (1) – (6), а безпористого композиту та вільного алюмінію не міститься, наведено в табл. 5. Впливає з даних, поява в складі композитів боридів низької густини (AlB<sub>12</sub>, AlB<sub>10</sub>, B<sub>6</sub>N, B<sub>6</sub>O) призводить до зниження його розрахункової (теоретичної) густини.

Таблица 5. Значення теоретичної густини без пористого композиту залежно від виду хімічної взаємодії при реакційному спіканні

Номер реакції	1	2	3	4	5	6
Теоретична густина $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	3,40	3,37	3,38	3,35	3,35	3,35

Отже, експериментальне значення густини композитів становило 3,32 – 3,36 г/см<sup>3</sup> (див. табл. 4), розраховане за балансом маси реакцій (1) – (6) – 3,35 – 3,40 г/см<sup>3</sup>. Менше експериментальне значення густини порівняно з розрахованим може зумовлюватись дефектністю фаз – складових композиту, серед яких найзначущіші є тверді розчини на базі боридних і нітридних фаз, утворені шляхом гетеровалентного заміщення з вакансіями в одній з підгруп кристалічної сполуки.

### Висновки

1. При одержанні PCBN матеріалів у системі cBN – Al використання в шихті суміші порошків cBN крупної (KM 60/40) і дрібної (KM 3/2) фракцій є дієвим засобом управління їх фазовим складом і густиною.

2. Збільшення вмісту крупної фракції cBN у шихті сприяє підвищенню густини на всіх етапах одержання композиту, а саме зборки, холодного пресування, просочення під тиском, остаточного спікання.

3. Після холодного пресування в АВТ при  $p = 4,2$  ГПа і  $T = 300$  К у зразках із вмістом дрібнозернистої фракції cBN (KM 3/2) понад 70% міститься до 6% графітоподібного BN. Це може спричинюватись значними зсувними напруженнями на контактах зерен cBN, а також вмістом адсорбованого та хемосорбованого кисню на поверхні зерен cBN і розчину кисню у кристалічній ґратці cBN у поверхневому шарі зерна.

4. Найвищою 3,36 г/см<sup>3</sup> була густина композитів, у шихті яких співвідношення дрібної і крупної фракцій становило 2:7, найнижчою (3,32 г/см<sup>3</sup>) – композитів, у шихті яких містилася тільки дрібна фракція (KM 3/2).

5. В композитах з часткою дрібної фракції в шихті 50% і більше рентгеноструктурним аналізом ідентифікували тільки дві фази – cBN та AlN, при вмісті в шихті крупної фракції понад 50% фіксували ще фазу AlB<sub>2</sub>. Такі результати дають підстави вважати, що під час реакційного спікання утворюється в малій кількості одночасно кілька боридних фаз, серед яких можуть бути  $\alpha$ AlB<sub>12</sub>,  $\beta$ AlB<sub>12</sub>,  $\gamma$ AlB<sub>12</sub>, AlB<sub>10</sub>, B<sub>6</sub>N, B<sub>6</sub>O, але чутливості рентгеноструктурного аналізу недостатньо для їх ідентифікації.

*Исследовано влияние зернового состава на плотность и фазовый состав сверхтвердых PCBN композитов системы cBN – Al. Установлено, что увеличение крупной фракции cBN в шихте способствует увеличению плотности композита, наивысшая плотность при содержании 70% крупной фракции. Фазовый состав композита изменяется с увеличением крупной фракции в шихте, фаза диборида алюминия фиксируется только при содержании крупной фракции 70% и более.*

**Ключевые слова:** нитрид бора, давление, температура, спекание, уплотнение, структура, плотность, шихта, фазовый состав.

*The effect of density on grain composition and phase structure of superhard PCBN composites cBN – Al has been investigated. Its was established that increasing of large fraction*

*cBN in the mixture increases density of the composite and the highest density at the content of large fraction 70%. The phase composition of the composite varies with increasing of the content of large fraction in the mixture, aluminum diboride phase is fixed only when the content of large fraction is 70% or more.*

**Key words:** boron nitride, pressure, temperature, sintering, compaction, structure, density, charge, phase composition.

### Література

1. Инструменты из сверхтвердых материалов / под ред. Н.В. Новикова. – М.: Машиностроение, 2005. – 556 с.
2. Pat. 2048927 GB IC3 C 09 K 3/14 B22 F3/00. Abrasive Compacts / W.I. Wilson. – Publ. Dec. 17, 1980.
3. Amborite – the first fifteen years // Ind. Diam. Rev. – 1995. – Vol.55. – N. 567 (4/95). – P. 151 – 153.
4. New developments for Amborite PCBN // Ind. Diam. Rev. – 1999. – Vol.59. – N. 580 (1/99). – P. 20 – 21.
5. Беженар М.П. Фізико-хімічна взаємодія при спіканні кубічного нітриду бору з алюмінієм в умовах високого тиску // Сверхтвердые матер. – 1999. – № 2. – С. 4 – 11.
6. Синтез, спекание и свойства кубического нитрида бора / А.А. Шульженко, С.А. Божко, А.Н. Соколов и др. – К.: Наук. думка, 1993. – 256 с.
7. Киборит: получение, структура, свойства, применение / Н.В. Новиков, А.А. Шульженко, Н.П. Беженар и др. // Сверхтвердые матер. – 2001. – № 2. – С. 40 – 51.
8. Исследование особенностей формирования структуры поликристаллов кубического нитрида бора при сверхвысоких давлениях и разработка новых материалов / Н.П. Беженар, Т.А. Гарбуз, С.М. Коновал // Актуал. Пробл. физики твердого тела: сб. докл. Междунар. науч. конф. (Минск, 15 – 18 окт. 2013). – 2013. – Т. 3. С. 215 – 216.
9. Холодное прессование порошков кубического нитрида бора при высоких давлениях / О.Н. Андреев, Н.П. Беженар // Сверхтвердые матер. – 1991. – № 1. – С. 6 – 11.
10. Технология изготовления и контроль качества алмазных порошков / Ю.И. Никитин. – К.: Наук. думка, 1984. – 264 с.
11. Прессование и спекание / В.Д. Джонс. – М.: Мир, 1965. – 403 с.
12. Фазовое превращение cBN – hBN под высоким давлением при комнатной температуре в порошках кубического нитрида бора, содержащих фракции нанодиапозона / Н.П. Беженар, С.А. Божко, А.А. Шульженко и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2006. – С. 197 – 203.
13. Структурні вакансії в кристалічній гратцісфалеритного нітриду бору / О.О. Шульженко, М.П. Беженар, О.М. Соколов, С.А. Божко. // Доп. НАН України – 2000. – № 7. – С. 108 – 114.
14. The parameters of equilibrium between oxygen solid solution in cubic and graphite-like hexagonal boron nitride /Turkevich V.Z.// Diamond and Relat. Mater. – 1999. – V. 8. – P. 2032 – 2035.

Надійшла 25.06.14