

УДК 537.311.3; 621.315.5

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-61-68

Электропроводящая композиционная СВС-керамика на основе TiB_2 – AlN – BN

© 2018 г. **А.В. Карпов, С.В. Коновалихин, И.П. Боровинская, Н.В. Сачкова, Д.Ю. Ковалев, А.Е. Сычев**

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения
им. А.Г. Мержанова РАН (ИСМАН), г. Черноголовка, Московская обл.

Статья поступила в редакцию 04.12.17 г., подписана в печать 07.02.18 г.

В работе исследованы структура, фазовый состав и электропроводность композиционной керамики на основе TiB_2 – AlN – BN , полученной методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Измерения зависимости удельного электросопротивления от температуры проводились в диапазоне $T = 300\div 1300$ К в вакууме $2\cdot 10^{-3}$ Па по стандартной 4-точечной методике на постоянном токе. Установлено, что с повышением содержания TiB_2 в исходной смеси от 60 до 80 мас.% и снижением концентрации Al от 20 до 40 мас.% содержания TiN и BN в продуктах синтеза увеличиваются, а TiB_2 и AlN уменьшаются вследствие реагирования TiB_2 с азотом. Снижение концентрации Al в исходной смеси приводит к уменьшению содержания AlN в продуктах синтеза. Полученные результаты показали несовпадение кривых электросопротивления $\rho(T)$ при цикле нагрев–охлаждение для всех составов керамики, что связано с изменением зоны контактов проводящих фаз в области $T = 800\div 1200$ К. Обнаружены три характерных температурных области: (I) от 300 до 800 К, когда значения ρ монотонно возрастают с повышением температуры, при этом кривые $\rho(T)$ нагрева и охлаждения полностью совпадают; (II) при $T = 800\div 1200$ К поведение электросопротивления меняется – его значения сильно зависят от режима термообработки образца; (III) при $T > 1200$ К наблюдается совпадение кривых нагрева–охлаждения.

Ключевые слова: удельное электросопротивление, проводящая керамика, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, диборид титана, нитрид алюминия.

Карпов А.В. – науч. сотрудник лаборатории физического материаловедения ИСМАН (142432, Московская обл., г. Черноголовка, ул. Акад. Осипяна, 8). E-mail: karpov_av@ism.ac.ru.

Коновалихин С.В. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник лаборатории рентгеноструктурных исследований ИСМАН. E-mail: ksv17@ism.ac.ru.

Боровинская И.П. – докт. хим. наук, гл. науч. сотрудник лаборатории самораспространяющегося высокотемпературного синтеза ИСМАН. E-mail: inna@ism.ac.ru.

Сачкова Н.В. – науч. сотрудник лаборатории физического материаловедения ИСМАН. E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

Ковалев Д.Ю. – канд. техн. наук, зав. лабораторией рентгеноструктурных исследований ИСМАН. E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

Сычев А.Е. – канд. техн. наук, зам. директора ИСМАН, зав. лабораторией физического материаловедения ИСМАН. E-mail: sytshev@ism.ac.ru.

Для цитирования: Карпов А.В., Коновалихин С.В., Боровинская И.П., Сачкова Н.В., Ковалев Д.Ю., Сычев А.Е.

Электропроводящая композиционная СВС-керамика на основе TiB_2 – AlN – BN // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 2. С. 61–68. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-61-68.

Karpov A.V., Konovalikhin S.V., Borovinskaya I.P., Sachkova N.V., Kovalev D.Yu., Sytshev A.E.

Conductive TiB_2 – AlN – BN -based composite SHS ceramics

The paper studies the microstructure, phase composition, and electrical conductivity of TiB_2 – AlN – BN -based composite ceramics obtained by self-propagating high-temperature synthesis (SHS). Electrical resistivity dependence on temperature was measured in the range $T = 300\div 1300$ K in a vacuum of $2\cdot 10^{-3}$ Pa using a standard 4-point DC technique. It is found that higher TiB_2 content in the initial composition (from 60 to 80 wt.%) and lower Al content (from 20 to 40 wt.%) results in increased TiN and BN content in synthesis products, and decreased TiB_2 and AlN content as a result of TiB_2 reaction with nitrogen. Lower Al content in the initial mixture leads to lower AlN content in synthesis products. According to the results obtained, electrical resistivity curves are inconsistent during the «heating–cooling» cycle for all ceramic compositions due to changes in the contact zone of conducting phases in the temperature range $T = 800\div 1200$ K. Three specific temperature ranges were identified: (I) 300 to 800 K when ρ values increase monotonically with increasing temperature, while heating and cooling $\rho(T)$ curves coincide completely; (II) $T = 800\div 1200$ K when

electrical resistivity behavior varies – its values strongly depend on the sample heat treatment mode; (III) $T > 1200$ K, when coincidence of heating-cooling curves is observed.

Keywords: specific electrical resistivity, conductive ceramics, self-propagating high-temperature synthesis, titanium diboride, aluminum nitride.

Karpov A.V. – Research scientist, Laboratory of materials science, Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science RAS (ISMAN) (142432, Russia, Moscow region, Chernogolovka, Academician Osipyan str., 8). E-mail: karpov_av@ism.ac.ru.

Konovalikhin S.V. – Cand. Sci. (Chem.), Senior research scientist, X-Ray diffraction investigation laboratory, ISMAN. E-mail: ksv17@ism.ac.ru.

Borovinskaya I.P. – Dr. Sci. (Chem.), Chief research scientist, Self-propagating high-temperature synthesis laboratory, ISMAN. E-mail: inna@ism.ac.ru.

Sachkova N.V. – Research scientist, Laboratory of materials science, ISMAN. E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

Kovalev D.Yu. – Cand. Sci. (Tech.), Head of Laboratory X-ray diffraction investigation laboratory, ISMAN. E-mail: kovalev@ism.ac.ru.

Sytshev A.E. – Cand. Sci. (Tech.), deputy Director, Head of Laboratory of materials science, ISMAN. E-mail: sytshev@ism.ac.ru.

Citation: Karpov A.V., Konovalikhin S.V., Borovinskaya I.P., Sachkova N.V., Kovalev D.Yu., Sytshev A.E. Elektroprovodyashchaya kompozitsionnaya SVS-keramika na osnove TiB_2 –AlN–BN. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2018. No. 2. P. 61–68. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-2-61-68.

Введение

Необходимость создания материалов нового поколения, способных работать в экстремальных условиях — при высоких температурах, в среде агрессивных жидкостей и газов, требует разработки новых технологий, оптимальных с технологической и экономической точек зрения [1]. Одной из них является самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), основанный на процессах горения — экзотермического взаимодействия исходных реагентов без использования внешнего нагрева (только за счет внутренней энергии реагирующих систем) [2]. В последнее время особое внимание уделяется варианту СВС, представляющему собой совмещение процесса горения с высоким давлением реагирующего или инертного газа — так называемому СВС-газостатированию [3]. Этот метод позволяет осуществить прямой синтез в одну стадию, минуя этап приготовления порошков, и получить керамические материалы и изделия, в том числе заданного размера.

Формирование материала или изделия представляет собой сложный процесс, который в условиях газостатирования протекает в режиме фильтрационного горения. В настоящее время с помощью СВС-газостатирования синтезировано большое количество высокотемпературных коррозионно-стойких и жаропрочных материалов и изделий на основе как индивидуальных нитридов, так и композиционных материалов (КМ), представляющих интерес для электроники, авиакос-

мической техники, атомной промышленности, металлургии и др. [4]. Одним из таких материалов является композит AlN-TiB_2 , представляющий собой матрицу из нитрида алюминия с частицами диборида титана [3, 5–7]. Этот КМ с пористостью $<5\%$ обладает высокими эксплуатационными свойствами при работе в агрессивных средах и при высоких температурах. Получить его при температурах горения 2800–3300 К (выше температуры диссоциации нитрида алюминия) удалось благодаря использованию высоких давлений азота (до 300 МПа), а низкая конечная пористость и сохранение состава целевого продукта и геометрических размеров образцов достигнуты с использованием объемного эффекта азотирования при отсутствии взаимодействия Al с TiB_2 [7]. Испытания свойств КМ AlN-TiB_2 на термо-, химическую и эрозионную стойкость в условиях плавления материалов в расплавленных агрессивных шлаках и др. при температурах 1600–2000 К показали возможность использования изделий из таких материалов в виде испарительных элементов металлов, металлопроводов, сталеразливочных стаканов, шибберных затворок, тиглей и др. [8].

Изучение теплофизических свойств (теплоемкости, тепло- и температуропроводности) проводилось с целью синтеза материала для конкретных целей, например испарительных элементов для вакуумной металлизации. В процессе отработки оптимального варианта синтеза КМ AlN-TiB_2

был изучен механизм фазообразования при горении алюминия с добавками диборида титана при высоких давлениях азота [3, 7].

Также вызывает интерес создание покрытий на основе Ti—Al—B—N, которые представляют собой сверхтвердые нанокристаллические композиты, обладая отличной износостойкостью (так как их твердость выше 25 ГПа) [5] и низким модулем упругости, что является необходимым условием для их применения при высоких температурах. PVD-покрытия на основе TiAlBN характеризуются высокой износостойкостью по сравнению с покрытиями на основе TiN, TiAlN и TiBN [9, 10].

Проводящая композиционная керамика TiB₂—AlN—BN обладает отличными смачивающими свойствами с расплавами металлов, коррозионной стойкостью, сопротивлением к тепловому удару и высокотемпературной стабильностью [8].

В данной работе предпринята попытка методом СВС синтезировать керамический композиционный материал на основе системы TiB₂—AlN—BN, исследовать его микроструктуру и электрофизические свойства в зависимости от фазового состава.

Методика эксперимента

В качестве исходных компонентов использовали порошки Al (марки АСД-1) и TiB₂ (получен методом СВС). Смешение реагентов проводили в шаровых мельницах в течение 4 ч. Исходные заготовки диаметром 30—80 мм для равномерного распределения пор получали прессованием в газостате или гидростатически в специальных резиновых оболочках. Синтез осуществляли в атмосфере газообразного азота при давлениях газа 10—300 МПа. Температуру горения измеряли с помощью вольфрам-рениевой термопары BP5/20. Характерные ее значения на образцах с исходной пористостью $P_p \geq 50$ % при содержании 60—80 мас.% TiB₂ в шихте составляли 2400—2800 К.

Перед проведением исследований все образцы подвергали термообработке в вакууме в течение 15 мин при температуре 1300 К.

Для электрофизических измерений использовались образцы прямоугольного сечения размером 1,52×1,52×16 мм. Определение зависимости удельного электросопротивления от температуры проводилось в диапазоне 300—1300 К в вакууме $2 \cdot 10^{-3}$ Па по стандартной 4-точечной методике на постоянном токе [11]. Для устранения влияния термоЭДС измерения осуществлялись при прямом

и обратном тока, после чего данные усреднялись. Температура определялась предварительно откалиброванной дифференциальной хромель-алюмелевой термопарой, точность ее измерения составляла ± 5 К.

Микроструктурные исследования синтезированных образцов выполнялись на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе ULTRA Plus («Carl Zeiss») с приставкой рентгеновского микроанализа INCA 350 («Oxford Instruments»).

Для измерения удельной теплоты и температуры возможных фазовых переходов композиционной керамики, а также оценки изменения массы материала в процессе нагрева использовался синхронный термоанализатор SDT Q600 («TA Instruments»). Нагрев образцов проводился со скоростью 10 К/мин в среде азота (скорость продувки 100 мл/мин) до температуры 1300 К.

Фазовый состав образцов определялся методом рентгеноструктурного анализа (РСА) на автоматическом порошковом дифрактометре ДРОН-3М. Съемка проводилась в режиме пошагового сканирования на излучении CuK_α в интервале углов $2\theta = 25^\circ$ с шагом съемки $0,02^\circ$ и экспозицией 2 с. Количественное соотношение фаз находилось методом Ритвельда в программном пакете «Буревестник» с использованием структурных данных фаз BN [12], TiN [13], AlN [14] и TiB₂ [15].

Температурные рентгенодифракционные исследования проводились на дифрактометре ARL X'TRA в геометрии Брегга—Брентано на отражение с помощью высокотемпературной камеры НТК2000 «Anton Paar». Регистрация рентгенограмм осуществлялась полупроводниковым детектором Пельтье с энергетическим разделением $K_{\alpha 1+2}$ - и K_β -линий.

Эксперименты проводили на трубке с Cu-анодом при напряжении 40 кВ и токе 40 мА. Порошок исследуемого вещества ровным слоем наносили на поверхность вольфрамовой пластины-нагревателя. Толщина засыпки составляла около 100 мкм. Далее камеру вакуумировали до давления $2 \cdot 10^{-3}$ Па. При максимальной температуре 800 К остаточное давление в камере составляло $8 \cdot 10^{-3}$ Па. Для юстировки камеры проводили регистрацию рентгенограммы при комнатной температуре и по известному угловому положению дифракционных линий нитрида бора корректировали установку образца относительно горизонтальной оси гониометра. Управление экспериментом осуществ-

вляли с использованием программного обеспечения дифрактометра. Режим нагрева задавался контроллером Eurotherm 2604 с регистрацией температуры термопарой BP5/20, приваренной к нижней поверхности вольфрамового нагревателя.

Коэффициент термического расширения вдоль оси c элементарной ячейки BN, равный $41,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, позволяет определять температуру исследуемого образца с погрешностью $\pm 5^\circ$. Скорость нагрева между изотермическими участками составляла 100 К/мин. После достижения заданной температуры следовала выдержка в течение 4 мин, далее проводилась регистрация рентгенограммы в режиме пошагового сканирования в интервале углов $2\theta = 24^\circ\text{--}45^\circ$ с шагом съемки $0,02^\circ$ и временем набора 1 с в точке.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Эксперименты показали, что конечный состав продуктов синтеза и конечная пористость (P_k) сильно зависят от начальной пористости исходных образцов (P_n) и давления азота. Высокое значение $P_n > 50 \%$ способствует взаимодействию TiB_2 с азотом, так как в этих условиях доступ азота к частицам TiB_2 облегчен. В конечных продуктах синтеза (в зависимости от полноты превращения) были обнаружены фазы TiB_2 , AlN, BN и TiN (рис. 1).

С увеличением содержания TiB_2 в исходной смеси от 60 до 80 мас.% и уменьшением концентрации алюминия от 20 до 40 мас.% количество TiN и BN в продуктах синтеза возрастает, в то время как содержания TiB_2 и AlN уменьшаются вследствие реагирования TiB_2 с азотом, а снижение концентрации Al в исходной смеси приводит к уменьшению доли AlN в продуктах синтеза. Проведенные

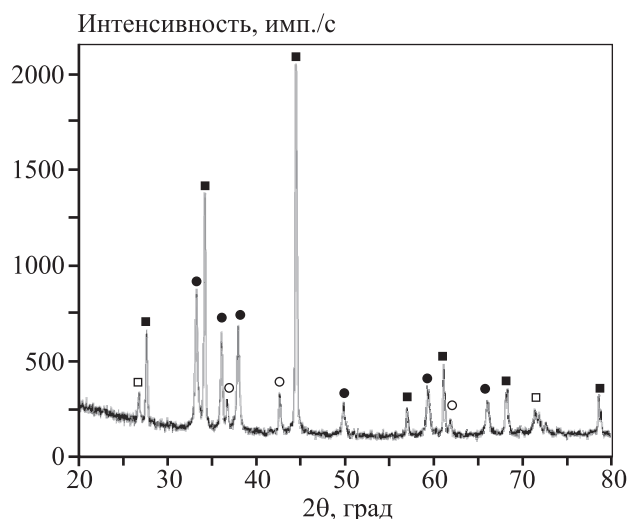


Рис. 1. Данные рентгенофазового анализа образца 1 синтезированной керамики (см. табл. 1)

□ – 002 BN; ■ – 001, 010 и 011 (в порядке возрастания угловых положений) TiB_2 ; ● – 010, 002 и 011 AlN; ○ – 111 и 010 TiN

расчеты по методу Ритвельда позволили уточнить параметры элементарной ячейки и концентрации фаз продуктов синтеза. Результаты расчетов представлены в табл. 1.

Сопоставление данных РСА образца 3, прошедшего термообработку и без нее, показало, что состав керамики в обоих случаях схож (см. табл. 1), следовательно, изменения проводимости не сопровождаются химическими реакциями. Другой результат был получен при сравнении профилей отражений после стандартной термообработки и повторной термообработки при 1000 К. Сопоставление значений полуширины отражений (ПШО) показало, что у BN и TiB_2 она остается постоянной, а у AlN и TiN уменьшается на 25 %. Этот результат может быть следствием того, что:

Таблица 1. Данные РСА о составе исходной реакционной смеси и фазовому составу синтезированного материала

№ обр.	Состав исходной смеси, мас.%		Состав синтезированного материала по Ритвельду, мас.%			
	TiB_2	Al	TiB_2	AlN	BN	TiN
1	80	20	23	28	22	27
1*	80	20	17	32	24	27
2	70	30	29	40	18	13
3	60	40	36	54	4	6
3**	60	40	36	52	5	7

* Образец 1, прошедший термообработку при 1000 К.

** Образец 3 без термообработки.

— проведение термообработки приводит к необратимому процессу разрушения дефектных кристаллитов, но такой процесс не может повторяться при последующих нагреваниях образцов;

— изменяются размеры кристаллитов.

Согласно уравнению Дебая—Шерера размер микрокристаллов равен

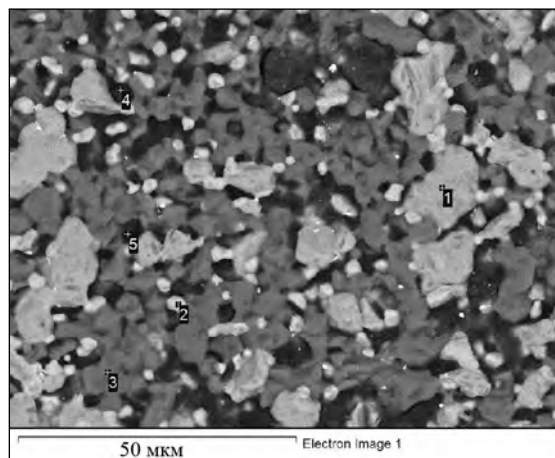
$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где K — коэффициент, близкий к 1; $\lambda = 1,5407 \text{ \AA}$ — длина волны рентгеновского излучения; β — ПШО; θ — угол, под которым фиксируется данное отражение [16]. Очевидно, что снижение ПШО на 25 % может свидетельствовать об изменении размеров кристаллитов на 1/4, т.е. варьировании поверхности контакта.

Похожий результат был получен при температурном нагревании порошка исследуемого вещества. У непроводящих фаз AlN и BN величина ПШО варьировалась симбатно и монотонно, а у проводящих TiB_2 и TiN — по-разному. Обнаружено, что значения ПШО 001, 010 и 011 TiB_2 до нагрева и после него совпадают в пределах погрешности эксперимента. Например, ПШО 011 до нагрева равна $0,112^\circ$, а после охлаждения — $0,091^\circ$, в то же время у TiN значение ПШО 111 до нагрева составило $0,298^\circ$, а после охлаждения — $0,199^\circ$. Это дает основание предполагать, что наибольшие структурные изменения при нагревании происходят у кристаллитов TiN.

Температурное рентгеноструктурное исследование показало, что тепловое расширение фаз AlN, TiB_2 и TiN керамики происходит линейно.

На фотографии микроструктуры (рис. 2) показано распределение элементов для образца 2 исследуемой керамики (см. табл. 1). Зерна TiB_2 ($d = 10\div 25 \text{ мкм}$) равномерно распределены между матрицей AlN ($< 10 \text{ мкм}$) и частично окружены растущими зернами AlN. Частицы AlN и BN имеют



Точка	B	N	Al	Ti	Фаза
1	40,2	0	0,5	59,3	TiB_2
2	0	33,4	4,7	61,9	TiN
3	0	39,8	59,4	0,8	AlN
4	52,1	37,6	9,2	1,1	BN

Рис. 2. Микроструктура синтезированного керамического материала на основе TiB_2 —AlN—BN (обр. 2) и данные энергодисперсионного анализа (EDS)

гораздо меньший размер (3—6 мкм). Такая структура характерна для всех составов исследованной керамики.

На рис. 3 приведены температурные зависимости удельного электросопротивления для трех синтезированных образцов. Скорости нагрева и охлаждения составляли около 10 К/мин. Для всех исследованных составов наблюдалось несовпадение хода кривых при цикле нагрева—охлаждения. В табл. 2 приведены значения плотности, удельного электросопротивления при комнатной температуре, а также температурного коэффициента сопротивления (α).

Таблица 2. Значения плотности, удельного электросопротивления и температурного коэффициента сопротивления

Образец	Плотность, г/см ³	$\rho_{293\text{K}}$, мкОм·м	$\alpha \cdot 10^3$, K ⁻¹	
			300—800 К (нагрев)	1300—500 К (охлаждение)
1	3,40	16,7	1,53	1,09
2	3,24	7,25	1,93	1,55
3	3,50	7,10	1,93	1,40
TiB_2 [17]	—	14,1	1,5	—
TiN [17]	—	25,0	0,5—1,0	—

На рис. 4 приведены более подробные результаты исследования поведения удельного сопротивления в зависимости от температуры для образца *I* при различных режимах термообработки.

Проведенные эксперименты показали, что можно выделить три температурные области (см. рис. 3). В диапазоне $T = 300\div 800$ К (обл. I) удельное электросопротивление монотонно возрастает с повышением температуры, при этом кривые $\rho(T)$ нагрева и охлаждения полностью совпадают.

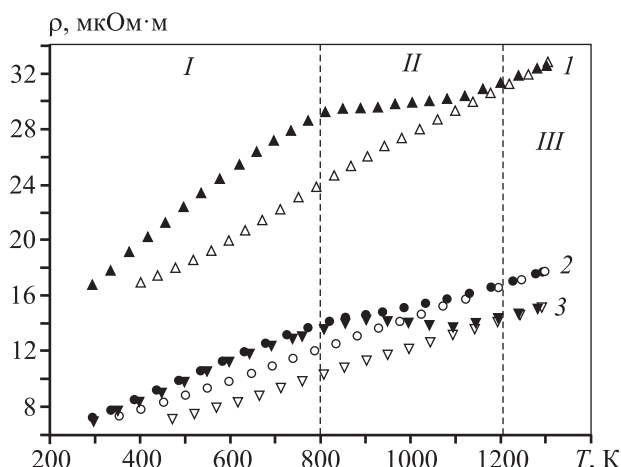


Рис. 3. Зависимость удельного электросопротивления от температуры при циклах нагрева-охлаждения образцов *1, 2* и *3*
Темные значки – нагрев, светлые – охлаждение

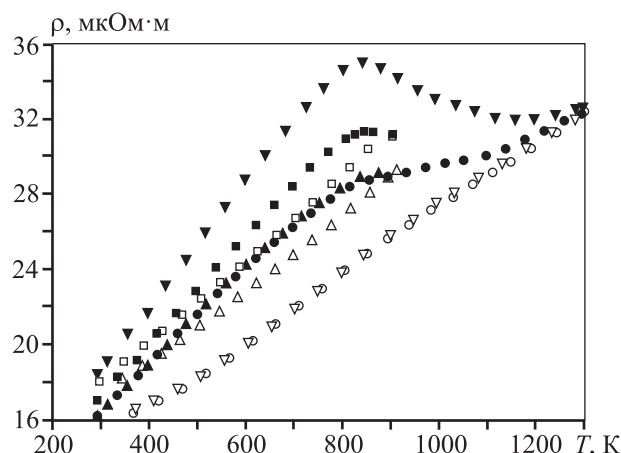


Рис. 4. Поведение удельного электросопротивления образца *I* при последовательных циклах нагрева-охлаждения

Темные значки – нагрев, светлые – охлаждение
● ○ – цикл *1* – нагрев до 1300 К, охлаждение до 293 К
▲ △ – цикл *2* – нагрев до 900 К, охлаждение до 293 К
■ □ – цикл *3* – нагрев до 900 К, охлаждение до 293 К
▼ ▽ – цикл *4* – нагрев до 1300 К, охлаждение до 293 К

В обл. *III* ($T > 1200$ К) наблюдается картина, характерная для обл. *I*, – совпадение кривых нагрева-охлаждения. В обл. *II* ($T = 800\div 1200$ К) поведение электросопротивления меняется: его значения сильно зависят от режима термообработки образца.

Так, нагрев образца до 950 К с последующим охлаждением приводит к повышению его электросопротивления при комнатной температуре на 2–3 %, так как температурный коэффициент сопротивления при нагреве от 300 до 800 К выше, чем при охлаждении от 800 до 300 К, что совпадает с его значениями при охлаждении от 1300 К. Выдержка образца в течение 2 ч при $T = 950$ К не приводит к изменению величины ρ .

Таким образом, проведение нескольких циклов нагрева-охлаждения до температуры, лежащей в интервале 800–1200 К, может приводить к итоговому повышению электросопротивления образца при комнатной температуре на 10–15 %, причем чем ближе к 1200 К температура при остановке нагрева, тем меньше конечное отличие значений ρ у образцов с термообработкой и без нее. Этот эффект наблюдался для всех исследуемых составов.

Следует отметить, что проведение цикла нагрева до 1300 К с последующим охлаждением приводит электросопротивление образцов к первоначальным значениям. Можно предположить, что в этом диапазоне температур (800–1200 К) происходит изменение сопротивления контактов проводящих зерен TiB_2 и TiN . Это связано со сложным составом композиционной керамики, разницей коэффициентов термического расширения структурных составляющих и изменением качества зерен (согласно данным РФА). Нагрев образца выше 1200 К приводит к новому устойчивому равновесному состоянию данной многокомпонентной системы.

С помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и дифференциального термического анализа (ДТА) исследованы изменения, происходящие в веществе при нагреве до 1300 К (рис. 5). Полученные кривые, представляющие собой регистрируемые в процессе эксперимента тепловые потоки, а также потерю массы, показали вероятное отсутствие каких-либо фазовых изменений исследуемого образца керамики. На кривой теплового потока отсутствуют экстремумы, которые могли бы свидетельствовать о плавлении его компонентов. Из полученных данных следует, что теплоемкость образца *3* возрастает в диапазоне

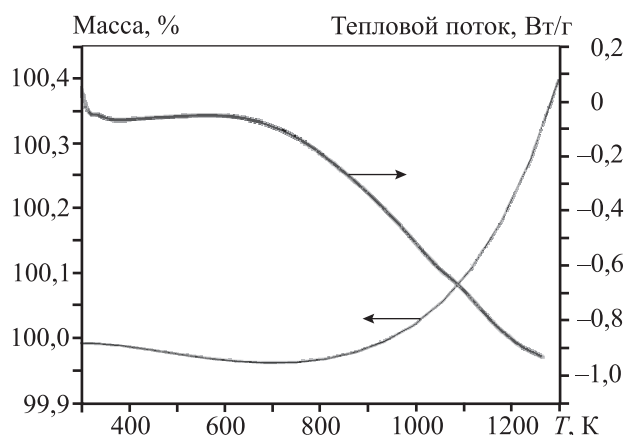


Рис. 5. Данные дифференциальной сканирующей калориметрии и дифференциального термического анализа обр. 3 (см. табл. 2)

температур проведенного эксперимента. Следует полагать, что образец керамики в исследуемом интервале температур не претерпел структурных изменений и сохранил стабильность структуры.

Заключение

Проводящая керамика $\text{TiB}_2\text{—AlN—BN}$ синтезирована методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с использованием порошков Al и TiB_2 в среде газообразного азота. В полученном материале обнаружены фазы TiB_2 , AlN, BN и TiN. Типичная микроструктура композиционной керамики состоит из зерен TiB_2 , TiN и нерегулярных зерен AlN и BN.

Удельное электрическое сопротивление демонстрирует металлический характер проводимости и составляет $\rho = 7,1\div 16,7$ мкОм·м при $T = 293$ К, увеличиваясь с повышением температуры. Электропроводность в основном зависит от относительного уплотнения матричной и проводящей фаз.

Данные РСА керамики до нагревания и после него позволяют предположить, что полученная температурная зависимость электросопротивления обусловлена структурными изменениями кристаллитов фазы TiN, которым будут посвящены дополнительные исследования.

При выполнении исследований было использовано оборудование Распределенного центра коллективного пользования ИСМАН.

Авторы благодарят Г.А. Сычева (ОИВТ РАН) за проведение исследований методами дифференциальной сканирующей калориметрии и дифференциального термического анализа.

Литература

1. Weimer W. Carbide, nitride and boride materials: synthesis and processing. London: Chapman&Hall, 1997.
2. Мержанов А.Г., Боровинская И.П. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений // ДАН СССР. 1972. Т. 204. No. 2. С. 366—369.
3. Borovinskaya I.P., Bunin V.A., Vishnyakova G.A., Karpov A.V. Some specific features of synthesis and characteristics of $(\text{TiB}_2\text{—AlN—BN})$ -based ceramic materials // Int. J. SHS. 1999. Vol. 8. No. 4. P. 451—457.
4. Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for materials synthesis. NY: CRC Press, Taylor and Francis, 2015.
5. Zhou L., Zheng Y., Du Sh. Fabrication of BN—AlN— TiB_2 compound conductive ceramics by self-propagating high temperature synthesis and hot isostatic pressing // Key Eng. Mater. 2007. Vol. 336. P. 786—789.
6. Бунин В.А., Карпов А.В., Сенковенко М.Ю. Особенности синтеза, структуры и свойства керамики в системе $\text{TiB}_2\text{—AlN}$ // Неорган. матер. 2002. Т. 38. No. 7. С. 892—896.
7. Mattia D., Desmaison-Brut M., Tétard D., Desmaison J. Wetting of HIP AlN— TiB_2 ceramic composites by liquid metals and alloys // J. Eur. Ceram. Soc. 2005. Vol. 25. No. 10. P. 1797—1803. DOI:10.1016/j.jeurceram-soc.2004.12.012.
8. Амосов А.П., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. М.: Машиностроение, 2007.
9. Son M.J., Kang S.S., Lee E.-A., Kim K.H. Properties of TiBN coating on the tool steels by PECVD and its applications // J. Mater. Proces. Technol. 2002. Vol. 130. P. 266—271. DOI: 10.1016/S0924-0136(02)00748-3.
10. Cao Y., Hu Z., Yan L., Yu F., Tu W. Self-forming TiBN nanocomposite multilayer coating prepared by pulse cathode Arc method // Nanoscale Res. Lett. 2016. Vol. 11. P. 349. DOI: 10.1186/s11671-016-1564-9.
11. Карпов А.В., Морозов Ю.Г., Бунин В.А., Боровинская И.П. Влияние оксида иттрия на электропроводность нитридной СВС-керамики // Неорган. матер. 2002. Т. 38. No. 6. С. 762—766.
12. Pease R.S. An X-ray study of boron nitride // Acta Crystallograph. 1952. Vol. 5. P. 356—361.
13. Aigner K., Lengauer W., Rafaja D., Ettmayer P. Lattice parameters and thermal expansion of $\text{Ti}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})$, $\text{Zr}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})$, $\text{Hf}(\text{C}_x\text{N}_{1-x})$ and TiN_{1-x} from 298 to 1473K as investigated by high-temperature X-ray diffraction // J. Alloys and Compnd. 1994. Vol. 215. P. 121—126.
14. Naicahigashi K., Ishibashi H., Minamigawa S. Electron

- density distribution in AlN from powder X-ray diffraction data by the maximum-entropy method // *Phys. Chem. Solids*. 1993. Vol. 54. P. 445—452.
15. Moehr S., Mueller-Buschbaum H.M., Grin Yu., von Schnering Y.G. H—TiO oder TiB,₂? — eine Korrektur // *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. 1996. Bd. 622. No. 6. S. 1035—1037. DOI: <https://doi.org/10.1002/zaac.19966220618>
 16. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высш. шк., 1982.
 17. Андриевский Р.А., Калинин Г.В., Кобелев Н.П., Соифер Я.М., Штанский Д.В. Структура и физико-механические свойства наноструктурных боронитридных пленок // *ФТТ*. 1997. Т. 39. No. 10. С. 1859—1864.
 8. Amosov A.P., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G. Poroshkovaya tekhnologiya samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza materialov [Powder technology of SHS-materials]. Moscow: Mashinostroenie, 2007.
 9. Son M.J., Kang S.S., Lee E.-A., Kim K.H. Properties of TiBN coating on the tool steels by PECVD and its applications. *J. Mater. Proces. Technol.* 2002. Vol. 130. P. 266—271. DOI: [10.1016/S0924-0136\(02\)00748-3](https://doi.org/10.1016/S0924-0136(02)00748-3).
 10. Cao Y., Hu Z., Yan L., Yu F., Tu W. Self-forming TiBN nanocomposite multilayer coating prepared by pulse cathode Arc method. *Nanoscale Res. Lett.* 2016. Vol. 11. P. 349. DOI: [10.1186/s11671-016-1564-9](https://doi.org/10.1186/s11671-016-1564-9).
 11. Karpov A.V., Morozov Y.G., Bunin V.A., Borovinskaya I.P. Effect of yttria additions on the electrical conductivity of SHS nitride ceramics. *Inorg. Mater.* 2002. Vol. 38. No. 6. P. 631—634. <https://doi.org/10.1023/A:1015881922939>.
 12. Pease R.S. An X-ray study of boron nitride. *Acta Crystallograph.* 1952. Vol. 5. P. 356—361.
 13. Aigner K., Lengauer W., Rafaja D., Ettmayer P. Lattice parameters and thermal expansion of Ti(C_xN_{1-x}), Zr(C_xN_{1-x}), Hf(C_xN_{1-x}) and TiN_{1-x} from 298 to 1473K as investigated by high-temperature X-ray diffraction. *J. Alloys and Compnd.* 1994. Vol. 215. P. 121—126.
 14. Naicahigashi K., Ishibashi H., Minamigawa S. Electron density distribution in AlN from powder X-ray diffraction data by the maximum-entropy method. *Phys. Chem. Solids*. 1993. Vol. 54. P. 445—452.
 15. Moehr S., Mueller-Buschbaum H.M., Grin Yu., von Schnering Y.G. H—TiO oder TiB,₂? — eine Korrektur. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. 1996. Bd. 622. No. 6. S. 1035—1037. DOI: <https://doi.org/10.1002/zaac.19966220618>
 16. Ormont B.F. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников [Introduction to physical chemistry and crystal chemistry of semiconductors]. Moscow: Vysshaya shkola, 1982.
 17. Andrievsky R.A., Kalinnikov G.V., Koblelev N.P., Soifer Ya.M., Shtansky D.V. Структура и физико-механические свойства наноструктурных боронитридных пленок [Structure and physical-mechanical properties of nanostructured boronitride films]. *Solid State Phys.* 1997. Vol. 39. No. 10. P. 1859—1864.
 1. Weimer W. Carbide, nitride and boride materials: synthesis and processing. London: Chapman&Hall, 1997.
 2. Merzhanov A.G., Borovinskaya I.P. Samorasprostranjajushhij vysokotemperaturnyj sintez tugoplavkih neorganicheskikh soedinenij [Self-propagating high-temperature synthesis of refractory inorganic compounds]. *Doklady Akademii Nauk SSSR*. 1972. Vol. 204. No. 2. P. 366—369.
 3. Borovinskaya I.P., Bunin V.A., Vishnyakova G.A., Karpov A.V. Some specific features of synthesis and characteristics of (TiB₂—AlN—BN)-based ceramic materials. *Int. J. SHS*. 1999. Vol. 8. No. 4. P. 451—457.
 4. Rogachev A.S., Mukasyan A.S. Combustion for materials synthesis. NY: CRC Press, Taylor and Francis, 2015.
 5. Zhou L., Zheng Y., Du Sh. Fabrication of BN—AlN—TiB₂ compound conductive ceramics by self-propagating high temperature synthesis and hot isostatic pressing. *Key Eng. Mater.* 2007. Vol. 336. P. 786—789.
 6. Bunin V.A., Karpov A.V., Senkovenko M.Yu. Fabrication, structure, and properties of TiB₂—AlN ceramics. *Inorg. Mater.* 2002. Vol. 38. No. 7. P. 746—750.
 7. Mattia D., Desmaison-Brut M., Tétard D., Desmaison J. Wetting of HIP AlN—TiB₂ ceramic composites by liquid metals and alloys. *J. Eur. Ceram. Soc.* 2005. Vol. 25. No. 10. P. 1797—1803. DOI: [10.1016/j.jeurceramsoc.2004.12.012](https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.12.012).