

В. В Кушнір

Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України

TiN/TiB₂ КЕРАМІЧНІ КОМПОЗИТИ – СУЧАСНІ ПІДХОДИ ОТРИМАННЯ ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Проведено огляд методів отримання та механічних властивостей композитів TiN/TiB₂. Показано переваги іскро-плазмового спікання та вплив режимів спікання на рівномірний розподіл та зменшення розміру зерен, що в свою чергу впливає на механічні властивості. Встановлено, що властивості композиту TiN/TiB₂ залежать від співвідношення компонентів TiN і TiB₂. При оптимальному співвідношенні 60 мас. % TiB₂ і 40 мас. % TiN, композит, отриманий методом ІПС, досягає твердість 22,8 ГПа та міцність на вигин ~217 МПа, що є дуже високим значенням для таких композитів. Для досягнення високої тріщиностійкості рекомендується використовувати склади з 70–80 об. % TiB₂, де твердість досягає максимуму (~26,3 ГПа), але зменшується в'язкість руйнування до 4,5 МПа·м^{1/2}. Встановлено вплив добавок на процес консолідації та механічні властивості.

Ключові слова: TiN, TiB₂, TiN/TiB₂ композити, керамічні матричні композити, механічні властивості, гаряче пресування, іскро-плазмове спікання.

V. V. Kushnir

TiN/TiB₂ CERAMIC COMPOSITES – MODERN PRODUCTION APPROACHES AND MECHANICAL PROPERTIES

This review examines the methods for obtaining TiN/TiB₂ composites and their mechanical properties. It highlights the benefits of spark-plasma sintering (SPS) and how different sintering methods affect the uniformity of distribution and reduction in grain size, which in turn influences mechanical properties. The study confirms that the TiN/TiB₂ composite's mechanical characteristics depend on the ratio of the TiN and TiB₂ components. When the ratio is optimized to 60 wt. % TiB₂ and 40 wt. % TiN, the composite achieved through the SPS method, demonstrates a hardness of 22.8 GPa and a bending strength of 217 MPa, indicating a notably high performance for this type of composite. For improved crack resistance, it is recommended to use compositions with 70–80 vol. % TiB₂, as this results in peak hardness around 26.3 GPa, although fracture toughness decreases to 4.5 MPa·m^{1/2}. The role of additives in both the consolidation process and the mechanical properties has been assessed.

Keywords: TiN, TiB₂, TiN/TiB₂ composites, ceramic matrix composites, mechanical properties, hot pressing, spark plasma sintering.

Вступ.

Композитні матеріали диборид титану (TiB₂) і нітрид титану (TiN) високо цінуються за їх виняткові механічні властивості, включаючи високу твердість, модуль пружності та чудову зносостійкість. Композити демонструють високу тепло- та електропровідність, що обумовлює їх придатність для різноманітних промислових застосувань, таких як ріжучі інструменти, зносостійкі деталі та високотемпературні конструкційні матеріали. Даний огляд зосереджено підходам отримання композиту TiN/TiB₂ з готових порошків TiN та TiB₂ методами спікання без тиску, гарячого пресування (ГП), іскро-плазмового спікання (ІПС). Також розглядається вплив різних добавок на властивості, базуючись на ключових дослідженнях, щоб забезпечити повне розуміння синтезу, властивостей і потенційних можливих застосувань композитів TiB₂-TiN. Дослідження показують, що оптимізація вмісту TiB₂ і TiN, а також додавання добавок істотно впливає на щільність, твердість, міцність на вигин і в'язкість руйнування композитів. Контрольовані умови синтезу мають вирішальне значення для запобігання небажаним реакціям і досягнення однорідної мікроструктури з високими механічними властивостями.

Основні характеристики TiN, TiB₂ та TiN/TiB₂

TiN: Нітрид титану широко використовують як тонкі плівки та покриття для підвищення зносостійкості різального інструменту, штампів за рахунок того, що TiN має значну твердість (~ 12 ГПа), високу зносостійкість, високу температуру плавлення (~ 3000 °C), корозійну стійкість і високу питому міцність. Завдяки високій електропровідності (питомий електричний опір ~ 1-2·10⁻⁸ Ом·м, що на рівні металів) і чудової термостійкості (~ 29 Вт·м⁻¹·К⁻¹), TiN є придатним для електроерозійної обробки для компонентів складної форми, і для виробництва високотемпературних компонентів. [1, 2, 3] Проте, через високу температуру плавлення та ковалентний зв'язок виникають певні труднощі при створенні повністю щільної TiN кераміки.

Також на поведінку спікання сильно впливає кількість кисню, та наявність інших різних домішок [1].

TiB₂: Диборид титану (TiB₂) розглядається як основний матеріал який має високу температуру плавлення (>3000°C), хороший опір повзучості, високу твердість (приблизно 25–35 ГПа), яка зберігається до високої температури, добру теплопровідність (~65 Вт·м⁻¹·К⁻¹), високу електропровідність і значну хімічну стабільність. Ця комбінація властивостей обумовлює перспективність TiB₂ в якості матеріалу для важких умов експлуатації, особливо при підвищених температурах з привабливими вогнетривкими властивостями. Хімічна інертність при високих температурах і хороша електропровідність (питомий електричний опір ~13·10⁻⁸ Ом·м) TiB₂ є привабливими для спеціальних електричних застосувань, напр. катоди для електроплавки алюмінію або випаровувальних елементів для установок вакуумного осадження металу.

Відносно низька в'язкість руйнування монолітного TiB₂ (~5 МПа м^{1/2}) і його чутливість до повільного зростання докритичної тріщини обмежують його використання в багатьох інженерних застосуваннях. [4, 5, 6, 7]. Низький коефіцієнт самодифузії, разом з високою температурою плавлення, також є фізичним підґрунтям низької активності чистого TiB₂ під час ущільнення. Чистий TiB₂ не виявляє пластичного деформування і повзучості навіть за дуже високих температур через його природний високий бар'єр Пайерлса для руху дислокацій [7]. Тому для спікання TiB₂ використовують такі методи, як гаряче пресування (ГП), гаряче ізостатичне пресування (ГІП), ІПС та синтез горіння під високим тиском, за температур понад 2000 °C [4, 5, 6, 8].

TiN/TiB₂: Композити TiN–TiB₂, враховуючи значно різні властивості TiN та TiB₂ високу твердість, відмінну хімічну та термічну стабільність, мають великий потенціал застосування як високотемпературна конструкційна кераміка, деталі реактивних двигунів, броне плити, ріжучі інструменти, тиглі, броньові матеріали та інші зносостійкі матеріали [9, 10]. Крім того, висока електро- та теплопровідність компонентів обумовлює привабливість кераміки TiN–TiB₂ для функціонального застосування у високоефективних електричних системах, зокрема в якості електродів для електролізу розплавів [7, 11, 12, 13]. Однак, як TiN, так і TiB₂, композити на їх основі демонструють погану спроможність до спікання [11].

TiB₂, як зазначено вище, є тугоплавкою сполукою з дуже високою температурою плавлення, високим модулем пружності та високим бар'єром для руху дислокацій, через що TiB₂ не деформується навіть при дуже високих температурах. Температура плавлення, TiN майже така ж як і у TiB₂, однак його модуль пружності та твердість нижчі порівняно з TiB₂, і TiN пластично деформується при високих температурах. Тому вважається, що поєднання TiB₂ і TiN у композитний матеріал може дати унікальну комбінацію високотемпературної твердості та стабільності з адекватною пластичністю/в'язкістю руйнування [7, 11, 14].

Нітрид титану не розчиняється в дибориді, що, пов'язано з істотною структурною відмінністю цих компонентів (ГЦК та ГЦУ, відповідно). Нітрид титану має ГЦК-гратку (типу NaCl) з переважанням іонних металевих зв'язків. Вважається, що TiN є міжвузловою фазою із змінним складом і має широку область гомогенності (10,0–22,6 мас.%). Відношення атомних радіусів азоту до титану в TiN становить 0,48 (для міжвузлових фаз згідно з правилом Хагга це відношення має бути не більше 0,59). Отже, властивості нітриду титану залежать від співвідношення неметал/метал і від концентрації вакансій. На відміну від нітриду титану, диборид титану є фазою з вузькою областю гомогенності, яка є проміжною між інтерметалідними фазами з металевими зв'язками строго заданим складом і міжвузловими фазами зі змінним складом. Відношення атомних радіусів бору до титану становить 0,62 (більше за 0,59). Диборид титану має гексагональну гратку (тип AlB₁₂). Шари атомів металу чергуються з шарами атомів бору, утворюючи двовимірну гексагональну решітку та переважають ковалентні металеві зв'язки. У випадку значного дефіциту азоту і збільшенні недосконалості гратки TiN можливе розчинення бориду, що полягає в заміщенні атомів азоту атомами бору, та може досягати до 8 мол.%. Це, в свою чергу, вказує на можливість утворення щільного композиту TiN–TiB₂, а також вірогідність уповільнення міграції границь зерен і стримування росту зерен під час спікання. Існування обмеженої взаємної розчинності бориду і нітриду відповідає визначенню композиту з керамічною матрицею [15, 16].

Методи спікання, порівняльна характеристика.

У цьому огляді наведено порівняльний аналіз складових компонентів композитів TiN/TiB₂, які отримувалися різними методами. Зібрано дані щодо щільності, твердості, модуля Юнга та тріщиностійкості, що дозволяє оцінити, який склад має найкращі властивості. Спостерігається

певна залежність зростання щільності композиту в залежності від типу спікання: вільне спікання (BC) → гаряче пресування (ГП) → іскро-плазмове спікання (ІПС).

В роботі Minoru Moriyama та ін. [17] композит TiN–TiB₂ отримували методом BC (Таб 1), в залежності від співвідношення вмісту порошків TiB₂ від 0 % до 100 % з кроком 20 % з TiN. Вихідні зразки формували при тиску 100 МПа. Встановлено, що додавання TiN в кількості від 40 до 60 мас.% сприяє досягненню високої щільності (87%) порівняно з чистими TiB₂ (74%) або TiN (83%) (рис1). Але композит з 60 мас.% TiB₂ має найкращі механічні властивості: твердість 22,8 ГПа, міцність на вигин 217 МПа та в'язкість руйнування 4,1 МПа·м^{1/2}. В порівнянні з чистим TiN, отриманого авторами, відповідні показники становлять твердість 9,9 ГПа, міцність на вигин 139 МПа та в'язкість руйнування 2,2 МПа·м^{1/2}, а для TiB₂ – 13,7 ГПа, 109 МПа та 2,1 МПа·м^{1/2}, відповідно. В той же час, композит 60 мас.% TiB₂ + 40 мас.% TiN продемонстрував значення модуль Юнга прядку 379-389 ГПа, та модуль зсуву на рівні 170-177 ГПа.

Зазначимо, що Wyzga та ін. [18] в схожих умовах BC з [17], отримали композит TiN/TiB₂ зі щільністю ~ 98 % з мікроскопічних порошків TiN та TiB₂ у пропорціях 70 мас.% до 30 мас.% і 50 мас.% до 50 мас.%, TiN до TiB₂ відповідно. Основна відмінність в умовах з [17], є те що в роботі [18] перед BC зразки піддавались ізостатичному пресуванню при 250 МПа. Композити продемонстрували вищий модуль Юнга ~ 460 МПа та в'язкість руйнування 6,4 – 6,9 МПа·м^{1/2}, водночас нижчу твердість 17,5 ГПа (рис. 2).

Також автори [18] провели порівняння властивостей для обраних композитів, отриманих методами ГП і ІПС (табл. 1).

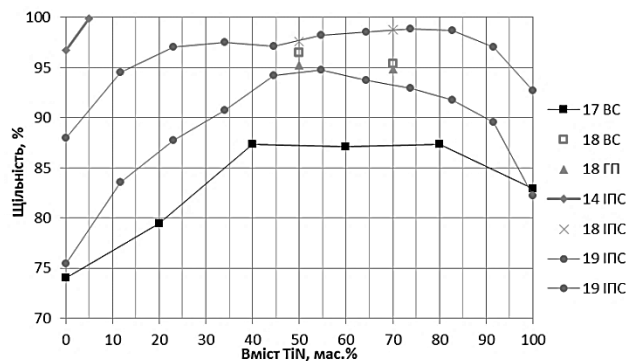


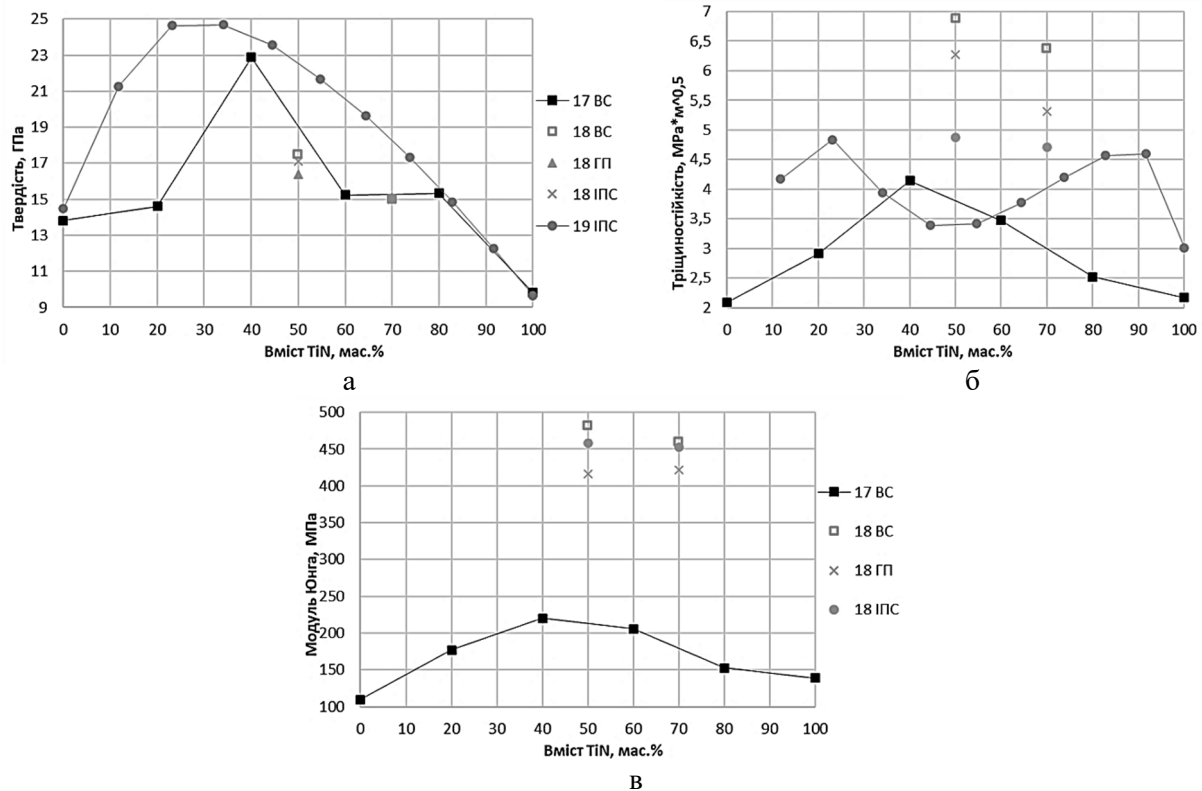
Рис. 1. Залежність відносної щільності композиту TiN/ TiB₂ різного складу від методу консолідації

Незалежно від методу отримання, зразки з більшим вмістом TiN мали більшу щільність при інших рівних умовах, при цьому найбільшу щільність було отримано методом ІПС. Але додавання TiN водночас призводить до зменшення механічних властивостей. Так, збільшення вмісту TiN призводить до зменшення твердості від 17,5 ГПа до 15 ГПа, та відбувається зменшення модуля Юнга до 416 МПа (рис 2), що у випадку ГП пояснюється утворенням мікротріщин через високий тиск підчас спікання.

За схожих умов ІПС (табл. 1) Farzad Shayesteh та ін. [14], досліджували процес ущільнення чистого TiB₂ та вплив додавання 5 мас.% TiN. Показано, що додавання TiN до TiB₂ значно підвищує відносну щільність композиту ~ до 99,9% в порівнянні з 96,7% для чистого TiB₂. Встановлено зменшення розміру зерен з 9,3 мкм до ~4,8 мкм, що може позитивно впливати на збільшення міцності матеріалу. Рентгеноструктурний аналіз показав, що в зразку легovanому TiN, після спікання утворилась невелика кількість вторинної фази BN.

Kitiwan та ін. [19] досліджували вплив вмісту TiB₂ на композит TiN/TiB₂ методом ІПС за різних температурно-силових умов (табл. 1). Дослідження проводили з вмістом TiB₂ в діапазоні 0 – 100 об.% з кроком 10 %. Як і в роботі [17], автори [19] встановили, що максимальну відносну щільність демонструють зразки з містом TiB₂ 20 – 30 об.% (рис. 1). Деяке зменшення відносної щільності, автори пов'язують з утворенням hBN, виявлений лише в структурі у зразків з вмістом TiB₂ 50 – 60 об.%. Максимальна відносна щільність (рис. 1) досягається для зразків з вмістом TiB₂ 20–30 об.%, але для покращення механічних властивостей слід збільшити вміст TiB₂ до 70–80 об.%, де твердість досягає максимуму (26,3 ГПа). Високий вміст TiB₂ також сприяє збільшенню в'язкості руйнування (загальноприйнятим є те, що висока твердість призводить до зменшення в'язкості

руйнування), що є важливою характеристикою для застосувань, де потрібно витримувати механічні навантаження.



а – твердість; б – тріщиностійкість; в – модуль Юнга.
Рис. 2. Залежність механічних властивостей композиту TiN/TiB₂ різного складу від методу консолідації

Табл. 1.

Умови отримання композитів TiN/TiB₂

Вміст TiN, мас. % / об. %	Вихідний розмір частинок, мкм		Температура °C	Швидкість нагрівання °C/хв	Час витримки, с	Тиск, МПа	Захисна атмосфера	Стаття
	TiN	TiN						
Вільне спікання								
0-100	1,2	1,51	2100	-	3600	-	Ar	17
50-70/45-66	0,8-1,2	2,5-3,5	2000-2200	550	3600	-	Ar	18
Гаряче пресування								
50-70/45-66	0,8-1,2	2,5-3,5	1200-2025	-	30-40	6700	-	18
Іскро-плазмове спікання								
0-5/0-4.2	1-3	3-8	1900	-	420	40	вак.	14
50-70/45-66	0,8-1,2	2,5-3,5	1400-2100	200	300	35	N ₂	18
0-100	1,2-1,8	2-3	1500-2300	100	300	100	-	19

Для покращення здатності до спікання методом ГП Meilin Gu. та ін. [20] дослідили властивості композиту TiN/TiB₂ в залежності від кількості доданих Ni та Mo (табл. 2). З точки зору отримання щільних композитів, збільшення сумарної кількості добавок призводить до підвищення щільності (рис. 3), але водночас, спостерігається зростання розміру зерна TiB₂ фази. Так само як у [14], збільшенням вмісту TiN, зі збереженням вмісту добавок на рівні 10 об.%, призводить до зменшення розміру зерна TiB₂ фази. Найвищу міцність на вигин: 1088,2 МПа, в'язкість руйнування 7,25 МПа·м^{1/2} та твердість: 20,47 ГПа продемонстрував композит з 60 об.% TiB₂ + 30 об.% TiN з 6,5 і 3,5 об.% Ni і Mo відповідно, де збережено малий розмір частинок та високу щільність. Збільшення вмісту TiN до 40 об.% у полікристалічній кераміці сприяє поглинанню енергії руйнування, що забезпечує найвищу в'язкість руйнування 7,54 МПа·м^{1/2}, але призводить до зниження твердості до 18,51 ГПа через зменшення вмісту твердої фази TiB₂.

Враховуючи властивості композиту 60 об.% TiB_2 , 30 об.% TiN Meilin Gu. та ін. у роботі [21] провели дослідження залежності властивостей композиту від температури з 1400-1600 °C та часу спікання 30-90 хв. Щільність зразка швидко збільшується зі збільшенням часу спікання, а потім процес уповільнюється, що пов'язано з різними механізмами спікання на різних стадіях спікання. Встановлено, що основним механізмом на початковому етапі є пластична течія, та на останній стадії основною стає дифузійна повзучість. Також значне збільшення щільності при 1450 °C пояснюється плавленням Ni . [21].

Міцність на згин композиту має схожий характер залежності: спочатку зростає, а потім зменшується зі збільшенням часу (температури) спікання та має максимальне значення 1200 МПа з відповідною тріщиностійкістю $7,43 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ при температурі спікання 1470 °C та часом спікання 60 хв. (рис 4в). Зниження міцності на вигин із збільшенням часу спікання відбувається внаслідок більшого розміру та неправильної форми зерна. Швидкий і нерівномірний ріст зерен може викликати мікротріщини між зернами, що знижує міцність на вигин. В'язкість до руйнування зростає послідовно зі збільшенням часу спікання, відповідно зі збільшенням щільності. Крім того, великий розмір зерна та мікротріщини між зернами можуть перешкоджати поширенню тріщини за механізмом відхилення тріщини, що, очевидно, сприяє міцності руйнування. [21].

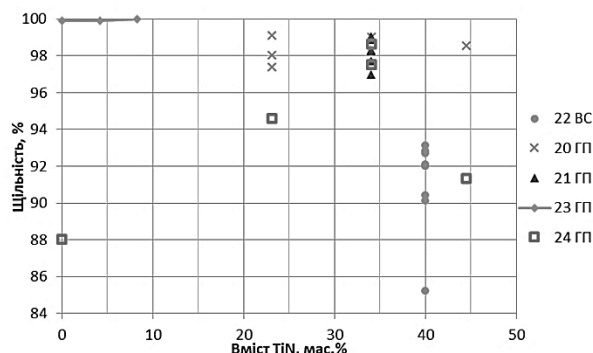
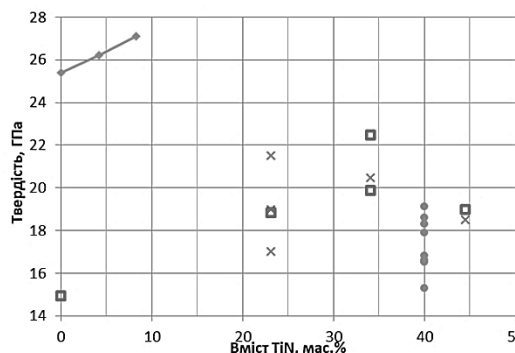
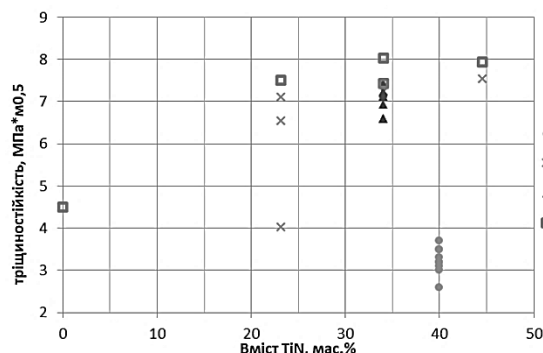


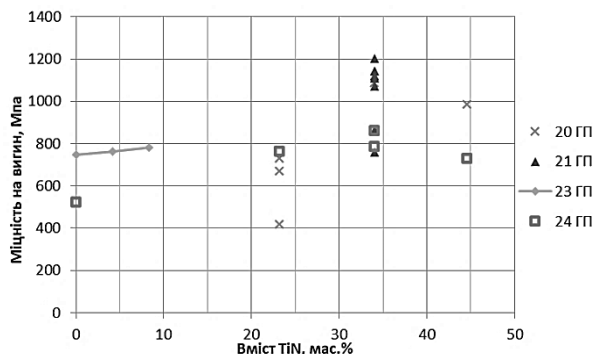
Рис. 3. Залежність відносної щільності композиту TiN/TiB_2 різного складу з металів від методу консолідації



а



б



в

а – твердість; б – тріщиностійкість; в – міцність на вигин

Рис. 4. Залежність механічних властивостей композиту TiN/TiB_2 різного складу з добавками від методу консолідації

Wen Wang [23] в якості добавки використовували карбід кремнію та досліджували вплив вмісту TiN на TiN/TiB₂. Всі отримані композити мали відносну щільність 99,9 %. Автори вказують на певну закономірність, зі збільшенням вмісту TiN відбувається зменшення розміру зерна фази TiB₂ з 9,8 мкм до 6,3 мкм. Тобто фаза TiN виступає в ролі інгібітору росту зерен TiB₂, що узгоджується з іншими роботами [20, 14]. Зменшення розміру зерна фази TiB₂, добре впливає на механічні властивості композитів. Так, зі збільшенням вмісту TiN, відбувається збільшення твердості (рис. 4-а) та міцності на згин (рис. 4-в). Оскільки всі три зразки досягли приблизно однакової відносної щільності, основним фактором що впливає на покращення властивостей є зменшення розміру зерна. [23].

Mianyi Yao та ін. [24] досліджували вплив температури ВС спікання у два етапи на композит TiB₂-40 мас.% TiN та в якості добавки, що покращує спікання використовували 1,77 мас.% 3Y-ZrO₂. Даний склад композиту є найкращим по властивостям у випадку ВС без добавок. Як відмічають автори, немає суттєвої різниці у відносній щільності (діапазон 85% - 92%) та твердості (25,5 – 19,1 3,7 МПа·м^{1/2}) між композитами, спеченими за різних умов, але в'язкість руйнування зростає з підвищенням температури спікання. При цьому найкращим виявився зразок отриманий спіканням при 1600 °C 4 год. + 2000 °C 1 год. який має твердість 18,6 ГПа та в'язкість руйнування 3,7 МПа·м^{1/2}. [24]. Також автори встановили, що відбувається втрата маси за рахунок виділення азоту через реакцію між TiN та ZrO.

Табл. 2.

Умови отримання композитів TiN/TiB₂ з добавками

Вміст TiN, мас. % / об. %	Вихідний розмір частинок, мкм		Тип добавки	Вміст добавки, об. %	Температура °C	Швидкість нагрівання °C/хв	Час витримки, с	Тиск, МПа	Захисна атмосфера	Стаття
	Ti N	TiB ₂								
40 / 35,6	50	50	3Y-ZrO ₂	1,8 / 1,5	1500-1700	20	240	-	вак.	22
40 / 35,6	50	50	3Y-ZrO ₂	1,8 / 1,5	1500-1700 + 2000-2100	20	240 + 60	-	вак.	22
0-44,5 / 0-40	0,8	0,8	Ni, Mo	4,2-7,7, 1,8-4,2 / 3,5-6,5, 1,5-3,5	1530	-	60	25	N ₂	20
34 / 30	1,5	1,5	Ni	11,8 / 10	1400-1620	-	30-90	25	Ar	21
0-8,3 / 0-7	5	5	SiC	17,5 / 15	2000	-	120	35	-	23
0-44,5 / 0-40	0,4	1	Ni, Mo	7,7, 4,2 / 6,5, 3,5	1600	44+97	30	30	вак.	24

Як альтернативний шлях, керамічні матеріали з високими температурами плавлення можуть бути виготовлені за допомогою процесу реакційного спікання. Такий підхід забезпечує можливість отримання високоефективної кераміки не тільки з контрольованими складами і мікроструктурою, а й з рівномірним розподілом окремих фаз, що утворюються «in situ».

В роботі А. S. Petukhov та ін. [25], для реакційного отримання композиту TiN-TiB₂ в умовах ПС зроблені термодинамічні розрахунки реакції не чистого Ti, а гідриду з вихідної суміші TiH₂+BN. За рахунок крихкості гідриду спрощується подрібнення та підготовка сумішей і в процесі спікання відбувається дегідрування, і як результат проміжною фазою є високоактивний металевий Ti. Саме рекомбінація атомарного водню та спалювання молекулярного водню виступає в ролі додаткового джерела тепла, що сприяє утворенню дибориду титану.

І. Khobta та ін. [26] досліджували процес синтезу в умовах ІПС та спікання композиту TiN-TiB₂ з різним вмістом TiB₂ (20, 36, 60 та 80 мас.%). Для використання порошки TiH₂, BN, В та TiN в різних співвідношеннях. Автори встановили, що процес спікання проходить три етапи. Перший етап, починається з 180 °С починається розпаду гідриду з незначним виділенням водню. Другий етап, починається за температури 810 °С, і супроводжується проходженням реакції, з інтенсивним виділенням водню. На третьому етапі з температури 1330 °С відбувається спікання синтезованих на другому етапі TiN та TiB₂. При цьому швидкість нагрівання не має значного впливу на температуру початку цих етапів. Твердість спечених композитів змінювалася від 16 до 25 ГПа, і пропорційно корелювала з вмістом TiB₂; в'язкість руйнування змінювалася в діапазоні 4–6,5 МПа·м^{1/2}. Та головним результатом роботи стало отримання найбільш однорідної наноструктури композити з 36 мас.% TiB₂ із середніми розмірами зерен 150–550 нм, що не можливо отримати за рахунок змішування вихідних порошків [26]. Результати роботи [26] можна порівняти з роботою Zhen-Lin Yang та ін. [11], де отримували зразки реакційним ГП за рівнянням 3Ti-BN. В обох роботах зразки спікались за температури 1600 °С. Щільність становить 92.5 % та ~ 97 %, твердість 14.8 ГПа та ~ 21 ГПа, та в'язкість руйнування 5.8 МПа·м^{1/2} та ~4.8 МПа·м^{1/2} в роботах [11] та [26] відповідно. Всі властивості, окрім в'язкості руйнування, в випадку застосування гідриду значно краще.

Висновки.

Метод ІПС забезпечує найкращу щільність, твердість і міцність на вигин для композитів TiB₂/TiN.

Кількість TiN впливає на розмір зерна, та механічні властивості зростають із зменшенням розміру зерен відповідно закону Холлу-Петчу.

Оптимальне співвідношення компонентів для досягнення високих механічних властивостей становить 60 мас.% TiB₂ та 40 мас.% TiN, що забезпечує високу твердість і міцність на вигин.

Для досягнення максимальної твердості та тріщиностійкості рекомендується використовувати склади з 70–80 об.% TiB₂, оскільки це сприяє досягненню високої твердості (~26,3 ГПа) при збереженні пристойної в'язкості руйнування (~4,5 МПа·м^{1/2}).

Додавання нікелю (Ni) може бути корисним для покращення процесу спікання і підвищення механічних властивостей композитів TiB₂-TiN.

Це порівняння дає можливість підібрати найкращий метод та склад для досягнення бажаних механічних характеристик для конкретних застосувань. Майбутні дослідження композитів TiB₂/TiN повинні спиратися на ІПС, як методі консолідації і його реакційну модифікацію, тому, що саме підчас реакції утворюються нанорозмірні зерна нових фаз і процесом фазоутворення (зародження і ростом зародків) можна керувати.

Список використаних джерел:

1. Graziani, T., Bellosi, A. Densification and characteristics of TiN ceramics. J Mater Sci Lett. 1995. Vol. 14, P. 1078–1081. <https://doi.org/10.1007/BF00258170>
2. Hideyuki Kuwahara, Naoko Mazaki, Makoto Takahashi, Tomotaro Watanabe, Xu Yang, Tatsuhiko Aizawa. Mechanical properties of bulk sintered titanium nitride ceramics. Materials Science and Engineering: A. 2001. Vol. 319-321. P 687-691. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)00936-4](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)00936-4)
3. W. Lengauer, S. Binder, K. Aigner, P. Ettmayer, A. Guillou, J. Debuigne, G. Groboth. Solid state properties of group IVb carbonitrides. Journal of Alloys and Compounds. 1995. Vol. 217. №. 1. P. 137-147. [https://doi.org/10.1016/0925-8388\(94\)01315-9](https://doi.org/10.1016/0925-8388(94)01315-9)
4. B. Basu, G. B. Raju & A. K. Suri. Processing and properties of monolithic TiB₂ based materials. International Materials Reviews. 2006. Vol. 51. № 6. P. 352-374. <https://doi.org/10.1179/174328006X102529>
5. Jae Won Lee, Zuhair A. Munir, Masachika Shibuya, Manshi Ohvanagi. Synthesis of Dense TiB₂-TiN Nanocrystalline Composites through Mechanical and Field Activation. Journal of the American Ceramic Society. 2004. Vol. 84. № 6. P. 1209–1216. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2001.tb00818.x>
6. N.S. Karthiselva, B.S. Murty, Srinivasa R. Bakshi. Low temperature synthesis of dense TiB₂ compacts by reaction spark plasma sintering. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2015. Vol. 48. P. 201-210. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.09.015>
7. Olevsky, F., Mogilevsky, P., Gutmanas, E.Y. et al. Synthesis of in situ TiB₂/TiN ceramic matrix composites from dense BN-Ti and BN-Ti-Ni powder blends. Metall Mater Trans A. 1996. Vol. 27. P. 2071–2079. <https://doi.org/10.1007/BF02651860>
8. Asit Kumar Khanra, Mahadev Malhar Godkhindi, Lokesh Chandra Pathak. Comparative Studies on Sintering Behavior of Self-Propagating High-Temperature Synthesized Ultra-Fine Titanium

- Diboride Powder. Journal of the American Ceramic Society. 2005. Vol. 88. № 6. P. 1619–1621. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00236.x>
9. Ronald G. Munro. Material Properties of Titanium Diboride. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology. 2000. Vol. 105. № 5. P. 709-720.
10. Basu B. Raju G.B. Suri A.K. Processing and properties of monolithic TiB₂ based materials. International Materials Reviews. 2006. Vol. 51. № 5. P. 352 - 374. <https://doi.org/10.1179/174328006X102529>
11. Zhen-Lin Yang, Zhan-Guo Liu, Jia-Hu Ouyang, Yu Zhou., Yu-Jin Wang, W.G. Sloof. Synthesis route and mechanical properties of reactive hot pressed TiN–TiB₂ ceramics. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2013. Vol. 41. P. 54-59. <https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2013.02.001>
12. Rangaraj, L., Divakar, C., & Jayaram, V. Reactive Hot Pressing of Titanium Nitride-Titanium Diboride Composites at Moderate Pressures and Temperatures. Journal of the American Ceramic Society. 2005. Vol. 87. № 10. P. 1872–1878. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2004.tb06333.x>
13. Guojun Zhang, Zongzhe Jin, Xuemei Yue. TiN–TiB₂ Composites Prepared by Reactive Hot Pressing and Effects of Ni Addition. Journal of the American Ceramic Society. 2005. Vol. 78. № 10. P. 2831 - 2833. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08061.x>
14. Farzad Shayesteh, Seyed Ali Delbari, Zohre Ahmadi, Mohammadreza Shokouhimehr, Mehdi Shahedi Asl. Influence of TiN dopant on microstructure of TiB₂ ceramic sintered by spark plasma. Ceramics International. 2019. Vol. 45. № 5. P. 5306-5311. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.228>
15. Mettaya Kitiwan, Akihiko Ito, Takashi Goto, B deficiency in TiB₂ and B solid solution in TiN in TiN–TiB₂ composites prepared by spark plasma sintering. Journal of the European Ceramic Society. 2012. Vol. 32. № 16. P. 4021-4024. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.06.024>
16. A. S. Petukhov, I. V. Khobta, A. V. Ragulya, et. al. Reactive electric-discharge sintering of TiN–TiB₂. 2007. Vol. 46, p. 525–532. <https://doi.org/10.1007/s11106-007-0081-x>
17. M. Moriyama, M. Aoki, H. Kamata. Mechanical and electrical properties sintered TiN–TiB₂ system. 1995. Vol. 103. P. 844-849. <https://doi.org/10.2109/jcersj.103.844>
18. Piotr Wyzga, Lucyna Jaworska, Mirosław M. Bucko, Jan Bonarski, Piotr Putyra, Paweł Figiel. TiN–TiB₂ composites prepared by various sintering techniques. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2013. Vol. 41. P. 571-576. <https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2013.07.009>
19. Mettaya Kitiwan, Akihiko Ito, Takashi Goto, Spark plasma sintering of TiN–TiB₂ composites. Journal of the European Ceramic Society. 2014. Vol. 34, № 2. P. 197-203. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.08.034>
20. Meilin Gu, Chuanzhen Huang, Bin Zou, Binqiang Liu, Effect of (Ni, Mo) and TiN on the microstructure and mechanical properties of TiB₂ ceramic tool materials. Materials Science and Engineering: A. 2006. Vol. 433. № 1–2. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.07.012>
21. MeiLin Gu, Hongjing Xu, Jianhua Zhang, et. al. Influence of hot pressing sintering temperature and time on microstructure and mechanical properties of TiB₂/TiN tool material. 2012. Vol. 545. P. 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.03.002>
22. Bingqiang Liu, Guodong Cui, Jing Sun, et. al. Fabrication and mechanical properties of TiN whisker toughening TiB₂ based ceramic cutting tool composite. Ceramics International. 2024. Vol.50. № 1. Part B. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.10.288>
23. Wen Wang, Effects of TiN content on the properties of hot pressed TiB₂–SiC ceramics. Ceramics International. 2021. Vol. 47. № 12. P. 16762-16769. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.02.248>
24. Mianyi Yao, Lei Chen, Zhanguo Liu, et. al. Two-step sintering of TiB₂–40wt%TiN composites. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2019. Vol. 84. <https://doi.org/10.1016/j.jirmhm.2019.105037>
25. A. S. Petukhov, I. V. Khobta, A. V. Ragulya, A. V. Derevyanko, A. I. Raichenko, L. P. Isaeva & A. M. Koval'chenko. Reactive electric-discharge sintering of TiN–TiB₂. Powder Metall Met Ceram. 2007. Vol. 46. P. 525–532. <https://doi.org/10.1007/s11106-007-0081-x>
26. I. Khobta, O. Petukhov, O. Vasylykiv, Y. Sakka, A. Ragulya. Synthesis and consolidation of TiN/TiB₂ ceramic composites via reactive spark plasma sintering. Journal of Alloys and Compounds. 2011. Vol. 509. № 5. P. 1601-1606. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.10.198>