

Получение, структура, свойства

УДК 621.921.34-419:662.23.05

А. А. Шульженко (г. Киев)

Е. Е. Ашкинази (г. Москва)

А. Н. Соколов, В. Г. Гаргин (г. Киев)

В. Г. Ральченко, В. И. Конов (г. Москва)

Л. И. Александрова, Р. К. Богданов, А. П. Загора (г. Киев)

И. И. Власов, И. А. Артюков, Ю. С. Петронюк (г. Москва)

Новый гибридный ультратвердый материал

Представлен разработанный новый гибридный ультратвердый поликристаллический композиционный материал, полученный на основе армирования поликристаллического алмазного композиционного термостойкого материала поликристаллическим алмазом, выращиваемым методом осаждения из газовой фазы. Установлено, что термообработка выращенного поликристаллического алмаза при высоком давлении обеспечивает повышение его твердости с 77 до 140 ГПа. Испытания бурового инструмента показали, что интенсивность изнашивания гибридного ультратвердого материала при точении гранита XI категории буримости в 14 раз меньше, чем породоразрушающих элементов из поликристаллического алмазного композиционного термостойкого материала.

Ключевые слова: высокое давление, спекание, алмаз, CVD алмаз, алмазный композит, ультратвердый гибридный материал

ВВЕДЕНИЕ

Реализация новых высокоэффективных технологий, обеспечивающих стремительное развитие техносферы XXI, подразумевает, в частности, существенное увеличение нагрузок на инструмент. Соответственно, инструментальный материал должен обладать высокой износостойкостью, сочетать высокую прочность и твердость, обладать термостабильностью в широком интервале температур.

Как известно, твердость является одним из определяющих свойств материалов инструментального назначения, характеризующих прочность материала в условиях сложнапряженного состояния, возникающего при внешнем воздействии на него, и связана как с механическими свойствами, такими как упругость, пределы прочности и текучести, так и с термодинамическими характеристиками веществ — энергией кристаллической решетки, энергией разрыва химических связей, поверхностной энергией, теплотой плавления.

© А. А. ШУЛЬЖЕНКО, Е. Е. АШКИНАЗИ, А. Н. СОКОЛОВ, В. Г. ГАРГИН, В. Г. РАЛЬЧЕНКО, В. И. КОНОВ, Л. И. АЛЕКСАНДРОВА, Р. К. БОГДАНОВ, А. П. ЗАГОРА, И. И. ВЛАСОВ, И. А. АРТЮКОВ, Ю. С. ПЕТРОНЮК, 2010

Высокие темпы развития материаловедения во второй половине прошлого столетия способствовали созданию широкого круга материалов с высокой твердостью, в связи с чем возникла необходимость классификации этих материалов. Так, в [1] предложено к высокотвердым материалам относить материалы, имеющих твердость 5—20 ГПа, т. е. выше твердости металлов, а к сверхтвердым — материалы, твердость которых выше твердости природного корунда (20 ГПа).

На основании анализа состояния проблемы, проведенного на Первом Международном совещании по сверхтвердым материалам во Франции в 2003 г., было предложено относить к сверхтвердым материалы, имеющие твердость выше 40 ГПа, а к ультратвердым — выше 70—80 ГПа [2]. Такое разделение является не совсем обоснованным. Во-первых, при таком подходе из разряда сверхтвердых выпадает ряд поликристаллических композиционных материалов на основе алмаза и кубического нитрида бора, например, амборит или киборит, которые традиционно относят к сверхтвердым материалам. Во-вторых, физические теории твердого тела на сегодняшний день не в состоянии описать твердость различных материалов из-за неопределенного многообразия факторов, от которых она зависит. Поэтому понятие “твердость” без указания метода и условий измерения является неопределенным. Говоря о твердости, подразумевают не физическую постоянную, характеризующую материал, а одну из величин, измеренную по одному из методов и зависящую не только от материала, но и от условий и метода измерения [3].

Авторы предлагают относить к сверхтвердым материалы с твердостью 20—120 ГПа, т. е. твердость которых выше твердости природного корунда и может достигать твердости грани (111) монокристаллов природного алмаза типа IIa. Этому определению соответствуют такие материалы как алмаз, кубический нитрид бора (cBN), карбонитрид бора (BC₂N), AlMgB₁₄, AlB₄₀C₄, ромбический γ -B₂₈ и др.

В результате активного изучения особенностей формирования материалов с высокими физико-механическими характеристиками, применения новейших технологий — техники сверхвысоких (выше 15 ГПа) давлений [4], использования материалов наноструктурного диапазона [5], специальных методов воздействия на материал [6, 7] — был существенно пополнен перечень сверхтвердых материалов. В частности, были получены материалы, твердость которых выше твердости монокристаллов природного алмаза. Так, твердость поликристаллического алмаза, полученного прямым превращением из нанографита при давлении 25 ГПа и температуре 2200 К, составляет 140 ГПа [4]. После термообработки при высоком давлении твердость монокристалла природного алмаза типа IIa ($p = 4$ ГПа, $T > 1800$ К) составила 130—150 ГПа [7], а твердость монокристалла CVD алмаза — 160—180 ГПа ($p = 5$ ГПа, $T = 1800—2500$ К) [6]. Возможность достижения таких значений твердости вытекает из расчетов теоретической (предельной) твердости, проведенных в [8], в соответствии с которыми предельная твердость алмаза не должна превышать 210 ГПа.

Приведенные выше экспериментальные данные дают основание определить как ультратвердые материалы, имеющие твердость выше 110 ГПа. Причем указанные значения должны быть получены при измерении твердости пирамидой Виккерса при нагрузке на индентор 9,8 Н и более.

В технике, как известно, находят широкое применение гибридные материалы, объединяющие преимущества составляющих их компонентов.

Одним из таких материалов является разработанный коллективами Института сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины и Института общей физика им. А. М. Прохорова РАН новый гибридный ультратвердый поликристаллический композиционный материал (УТМ) [9, 10], полученный на основе армирования поликристаллического алмазного композита (АКТМ) [11] поликристаллическим алмазом, выращиваемым методом осаждения из газовой фазы (CVD алмазом). Таким образом, в основе изготовления рассматриваемого УТМ лежит комбинация техники высоких давлений и CVD метода.

Исследование свойств этого материала является целью настоящей работы.

Композиционные сверхтвердые материалы на основе поликристаллических алмазов (PCD) нашли широкое применение при изготовлении режущего и бурового инструмента (долот, коронок, резцов) [12, 13]. CVD алмаз, приближающийся по своим свойствам к наиболее совершенным монокристаллам алмаза [14], также находит все большее применение как инструментальный материал, в частности, как покрытие на вставках режущего инструмента. Разнообразный режущий и сверлильный инструмент, в частности, буровые головки, развертки, зенковки с CVD алмазными покрытиями и т. д., теперь является коммерчески доступным для механической обработки цветных металлов, пластмасс и композиционных материалов. Однако существует ряд технологических препятствий на пути получения эффективного инструмента на основе CVD алмаза. Прежде всего, это характерный для алмаза вообще и CVD алмаза в частности чрезвычайно низкий коэффициент теплового расширения, во-вторых, это анизотропия свойств поликристаллических CVD алмазов, обусловленная колончатым строением кристаллитов. Эти факторы при изготовлении традиционными способами инструмента на основе CVD алмаза и его эксплуатации часто приводят к возникновению опасных термонапряжений в материале, которые ведут к его разрушению.

Эти препятствия в значительной степени были преодолены при разработке нового способа спекания [9, 10] гибридного ультратвердого поликристаллического композиционного материала, армированного CVD алмазом, периметр которого частично или полностью в условиях высокого давления и температуры покрыт оболочкой из АКТМ, со связями типа алмаз—алмаз между зернами алмаза в композите и элементом армирования, и диспергированием в пространстве между ними активирующей добавки

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В качестве исходных материалов использовали алмазный микропорошок марки АСМ 40/28 [15], пластины поликристаллического CVD алмаза (светлого) размером $4 \times 0,9 \times 0,5$ мм, полученные в ИОФ РАН методом осаждения в СВЧ плазме в смесях метан—водород [16].

Как известно [17], цвет образцов CVD алмаза определяется степенью их чистоты и структурного совершенства, зависящих от технологии синтеза. Так называемый «черный алмаз» является поликристаллическим CVD алмазом с высоким содержанием структурных дефектов (микродвойники, дислокации, нанометровые аморфизованные домены), вызывающих в нем сильное оптическое поглощение. В наших экспериментах использовали структурно более совершенный светлый поликристаллический CVD алмаз.

Спекание нового гибридного УТМ проводили в многопозиционной ячейке высокого давления в два этапа [18].

На первом этапе содержимое многопозиционной матрицы подвергали баротермической обработке при давлении 8 ГПа и температуре 1170 К в течение 50 с. Затем повышали температуру до температуры плавления кремния (1570 К) при заданном давлении и выдерживали матрицу в течение 90 с.

После спекания поверхность полученных образцов композиционного материала на основе PCD и CVD алмаза диаметром 4 мм и высотой 4,5 мм подвергали химической обработке для очистки от остатков графита.

В качестве метода неразрушающего исследования внутренней трехмерной структуры CVD алмазов, армированных АКТМ, впервые была применена рентгеновская микротомография (PMT) [19]. Сканирование производили на микротомографе “Skyscan 1074” при следующих условиях: напряжение на аноде $U = 40$ кВ (вольфрамовый анод), ток на аноде $I = 1$ мА, шаг по углу — 0,9 град, время экспозиции — 0,24 с, пространственное разрешение по объекту — около 20 мкм. Мягкий рентгеновский спектр обеспечивает необходимые контрастно-пространственные характеристики при исследовании сравнительно легких углеродсодержащих материалов.

Исследование упругих свойств композитов и CVD алмаза проводили методом акустической микроскопии [20]. Метод позволяет измерить время задержки ультразвуковых эхоимпульсов, отраженных от передней поверхности и дна образца — тем самым определяют скорость звука C_L в образце при известной его толщине. Использовали импульсный сканирующий акустический микроскоп с длиннофокусной акустической линзой: угол раскрытия линзы составлял 11° в воде, которую применяли в качестве иммерсионной жидкости; диаметр фокальной перетяжки соответствовал ~ 60 мкм. Измерение объемных свойств выполняли на частоте 50—100 МГц, что позволило определить величину скорости звука в материале с точностью до 0,5 км/с.

Локальные спектры комбинационного рассеяния (КР) света образцов снимали на установке “Labram HR” в геометрии рассеяния назад (длина волны возбуждающего излучения Ag^+ лазера — 488 нм, диаметр лазерного пятна на поверхности образца составлял ~ 1 мкм).

Для исследования физико-механических свойств образцы с помощью пластмассы закрепляли в металлическую оболочку и изготавливали шлифы последовательным шлифованием их торцевой поверхности свободным абразивом (микророшками алмаза).

Твердость гибридного УТМ определяли с помощью микротвердомера ПМТ с использованием в качестве индентора алмазной пирамиды Виккерса [21]. Величину твердости определяли по общепринятой формуле $HV =$

$$1,8544 \frac{P}{d^2},$$
 где P — нагрузка на индентор; d — среднее арифметическое двух

диагоналей отпечатка. Замеры твердости производили при нагрузке на индентор 4,9 и 9,8 Н. Величину диагоналей отпечатка измеряли с помощью оптического микроскопа “Неофот” при увеличении 800.

Выбранный диапазон нагрузки на индентор при замерах твердости можно считать оптимальным, поскольку при использовании обеих нагрузок на индентор были получены практически одинаковые значения твердости, к тому же при внедрении индентора не наблюдали разрушений испытуемого материала. При замерах твердости особое внимание уделяли состоянию вершины алмазной пирамиды, которое оценивали по результатам измерения отпечатков на полированной поверхности эталонных образцов из металлического вольфрама с твердостью около 4 ГПа. После каждого трех замеров твердости исследуемых образцов наносили отпечаток на эталонный образец, размеры

диагоналей которого сравнивали с теми, которые имели отпечатки, оставленные на эталонном образце алмазной пирамидой после ее изготовления. В случае отклонения размера диагоналей отпечатка от начальной величины более чем на 3 % алмазную пирамиду переограняли. В процессе измерения твердости в использованном диапазоне нагрузок на индентор не были отмечены случаи разрушения индентора.

Износостойкость породоразрушающего элемента, оснащенного гибридным поликристаллическим УТМ, исследовали при точении на токарно-винторезном станке мод. ДИП-200 коростышевского гранита XI категории буримости, который характеризуется стабильными свойствами, высокой твердостью и абразивностью. При этом использовали специальное оснащение для закрепления керна горной породы в виде разрезного цилиндра и стакана, а также специального приспособления для закрепления исследуемого породоразрушающего элемента в резцедержателе на основе сверлильного патрона. Исследуемый породоразрушающий элемент закрепляли в патроне специального приспособления и подводили к поверхности керна горной породы, где и осуществляли процесс врезания и дальнейшего точения.

Для измерения износа по массе породоразрушающих элементов при проведении исследований использовали электронные весы типа "Sartorius".

Параметры режима точения: частота вращения — 355 мин^{-1} ; глубина врезания — 1,0 мм.

Контролируемые параметры: глубина врезания, с точностью до 0,05 мм; время точения, с точностью до 1 с.

Интенсивность изнашивания I определяли как отношение потери массы породоразрушающего элемента $\Delta m = m_n - m_k$ к величине проходки на вставку L , где m_n — масса образца до испытаний, мг; m_k — масса образца после испытаний, мг:

$$I = \frac{\Delta m}{L} [\text{мг/м}]; \quad L = \frac{\pi D n}{60} t,$$

где D — диаметр керна, м; n — частота вращения шпинделя станка, мин^{-1} ; t — время точения, мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Внешний вид рабочей поверхности опытных образцов гибридного поликристаллического УТМ с армирующей вставкой из CVD алмаза приведен на рис. 1.

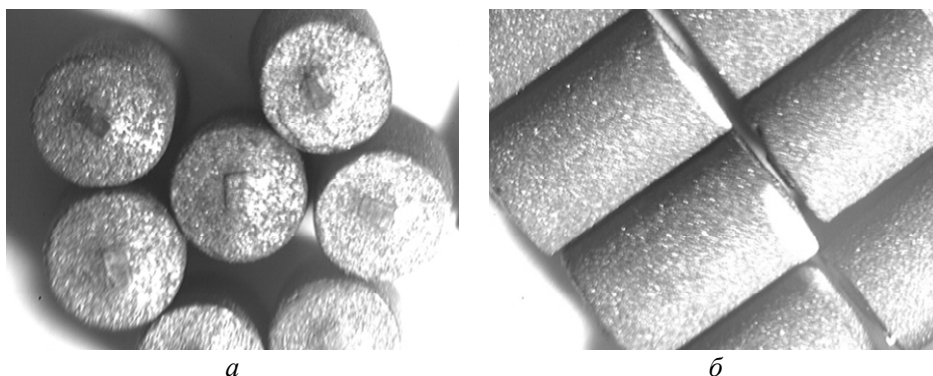


Рис. 1. Внешний вид опытных образцов гибридного поликристаллического УТМ с армирующей вставкой CVD алмаза: вид сверху (а) и сбоку (б).

Представление о внутреннем строении образца дает трехмерная модель гибридного УТМ, построенная по результатам томографических исследований (рис. 2).

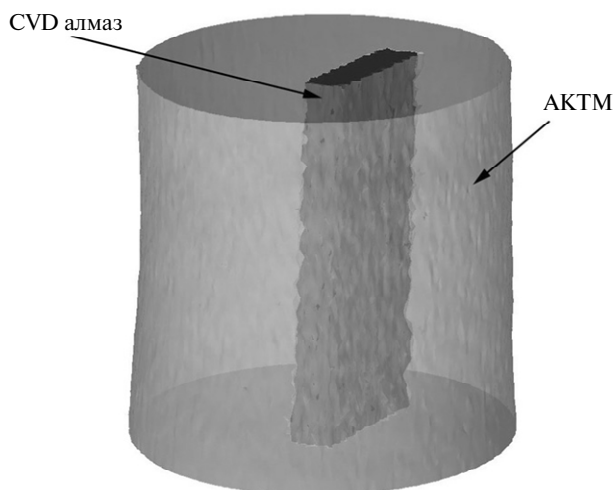


Рис. 2. Трехмерное изображение образца УТМ, полученное методом рентгеновской микротомографии.

Характерной особенностью РСД оболочки гибридного поликристаллического УТМ является наличие непрерывного жесткого каркаса из сросшихся зерен алмаза, который формируется в области его термодинамической стабильности. Зерна, составляющие каркас, это, по сути, монокристаллы алмаза, объединенные уникальными физико-механическими и теплофизическими свойствами. Реализация этих свойств в поликристалле зависит от степени связи алмаз—алмаз. Основная роль в этом процессе принадлежит пластической деформации частиц материала, формирующего оболочку. В случае материалов с ковалентными связями (классическим представителем которых является алмаз) для их эффективной консолидации путем пластической деформации, как известно, необходимо наличие высоких давлений и температур, которые соответствуют термодинамической стабильности данных материалов [22].

При изготовлении гибридного поликристаллического УТМ учитывали также следующий важный факт. Температура начала пластической деформации, в частности, для микророшков алмаза, составляет 1220 К при давлении 6 ГПа [23]. Расчетами было показано, что при спекании давление в точках контакта алмазных зерен может достигать 130 ГПа. В то же время в порах между частицами алмаза давление при спекании значительно ниже, что является причиной образования в них графита или аморфного углерода [22]. Для преодоления этого нежелательного эффекта необходимо использовать активирующие процесс спекания добавки.

В данной работе используемый в качестве активирующей добавки кремний, взаимодействуя с графитом или аморфным углеродом, в порах образует карбид кремния. Создание дополнительной связи алмаз—карбид ведет к росту общей прочности поликристаллической оболочки. Таким образом, при реализации описанного выше подхода образуется непрерывный жесткий каркас [24].

Оценить степень однородности полученного гибридного поликристаллического УТМ можно также на основании изучения упругих свойств композита и CVD алмаза методом акустической микроскопии.

Измеренные величины скорости звука приведены в табл. 1. Скорость объемной продольной акустической волны c_L в CVD алмазе — $18,0 \pm 0,5$ км/с, что весьма близко к величине скорости, известной для монокристаллов алмаза — $17,98 \pm 0,1$ км/с [25], а в АКТМ скорость звука несколько ниже — $16,0 \pm 0,5$ км/с.

Таблица 1. Скорость продольного звука в алмазных образцах, измеренная методом акустической микроскопии

Образец	c_L , км/с
АКТМ	$16 \pm 0,5$
АКТМ с частицами CVD алмаза	$17 \pm 0,5$
CVD алмаз	$18 \pm 0,5$

На рис. 3, *а* показаны спектры КР исходного алмазного микропорошка АСМ 40/28 и пластины CVD алмаза вблизи алмазной линии на смещенной частоте $1332,5 \text{ см}^{-1}$. Ширина линии $2,5 \text{ см}^{-1}$ в обоих спектрах, измеренная на полувысоте ее интенсивности, свидетельствует о высоком структурном совершенстве исходных алмазных материалов. Обнаружено, что после спекания ширина алмазной линии вставки из CVD алмаза увеличивается до 4 см^{-1} (см. рис. 3, *б*), что, по-видимому, связано с увеличением концентрации структурных дефектов в этом материале. Анализ поверхности спеченного микропорошка АСМ в различных точках образца гибридного УТМ методом КР показал сильный разброс ширины алмазной линии от точки к точке в пределах $2,5—10 \text{ см}^{-1}$. На рис. 3, *б* приведена алмазная линия спеченного микропорошка АСМ шириной $5,5 \text{ см}^{-1}$.

В [26] было показано, что при спекании алмазных поликристаллов на рентгеновском спектре наблюдается уширение дифракционных линий, причиной которого является пластическая деформация зерен в процессе формирования связей алмаз—алмаз (рис. 4).

При этом наибольший эффект уширения наблюдается в поликристаллах, показавших наименьший износ при испытаниях на износостойкость.

Существенное уширение линий КР в образце УТМ также может свидетельствовать о пластической деформации алмазных зерен, формирующих жесткий каркас материала. Спекание при более высоких давлениях способствует началу процесса пластической деформации при более низких температурах, чем было указано в [6, 7].

При отсутствии жесткого каркаса, окружающего пластину CVD алмаза, баротермическая обработка ее при тех же параметрах приводит к уменьшению линии КР, т. е. структура становится более совершенной (рис. 5).

До обработки ширина алмазной линии с зародышевой и ростовой стороны составляла соответственно $6,0$ и $2,2 \text{ см}^{-1}$, после обработки — $3,2$ и $2,2 \text{ см}^{-1}$.

Оптимальным является использование в качестве рабочей мелкозернистой (размер кристаллитов порядка 1 мкм) стороны пластины (прилегающей к подложке при синтезе алмаза в плазме) [27]. Поэтому измерение твердости, которая составила 77 ГПа , исходной пластины CVD алмаза (светлого) проводили на этой стороне, без ее механической обработки. Испытания на неполированной

ростовой крупнозернистой (размер кристаллитов 60—80 мкм) стороне провести не представлялось возможным из-за ее сильной шероховатости.

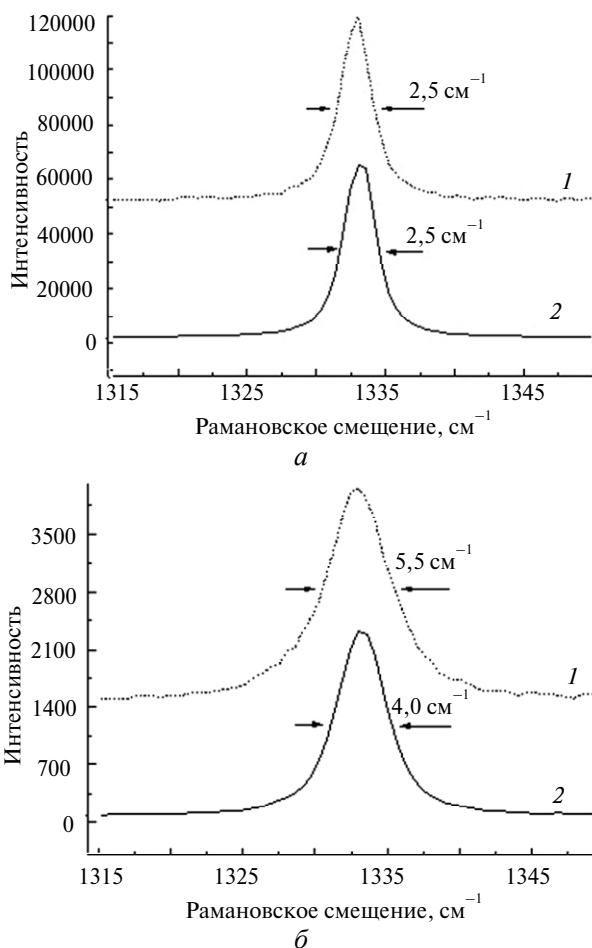


Рис. 3. Спектры КР исходного алмазного микропорошка марки АСМ 40/28 (1) и пластины CVD алмаза (2) до (а) и после (б) спекания в гибридный поликристаллический композит УТМ.

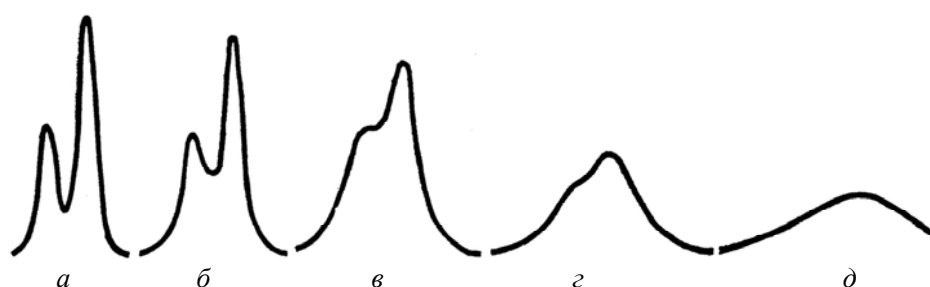


Рис. 4. Линия (331) в SiKα излучении алмазного поликристалла, спеченного при давлении 9,0 ГПа и температурах: 293 (а), 1000 (б), 1270 (в), 1870 (г), 2070 (д) К [26].

Измерение твердости этой же пластины (на торцевой поверхности, по нормали к направлению роста пленки), заключенной в оболочку из АКТМ, но после воздействия давления и температуры ($p = 8$ ГПа, $T = 1570$ К), дали на-

много более высокие значения — 142 и 139 ГПа при нагрузке на индентор 4,9 и 9,8 Н соответственно, т. е. твердость возросла в 1,8 раза. Приведенные значения твердости являются средним результатом 3—5 замеров, среднеквадратическая ошибка не превышает 2,5 %. Твердость оболочки из АКТМ составляет порядка 50 ГПа [24]. На рис. 6 приведен внешний вид отпечатка.

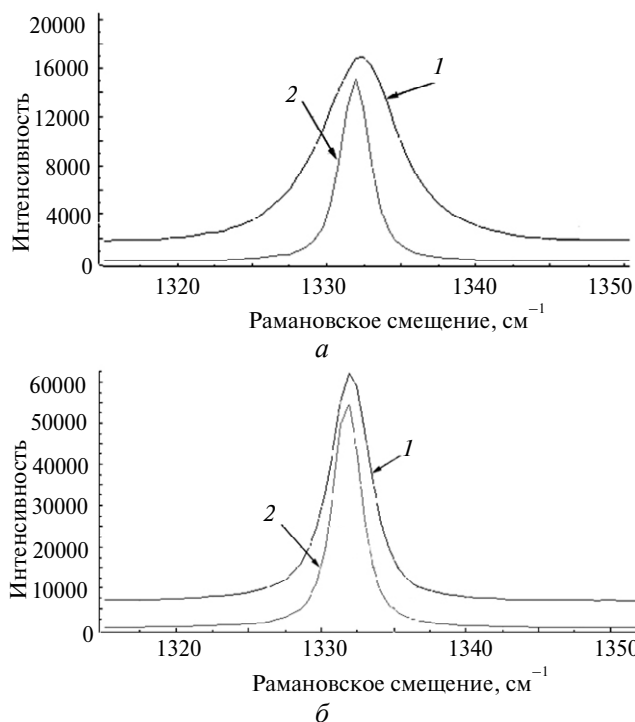


Рис. 5. Спектры КР исходной пластины CVD алмаза (а) и после баротермической обработки в среде графита (б): зародышевая (1) и ростовая (2) стороны.

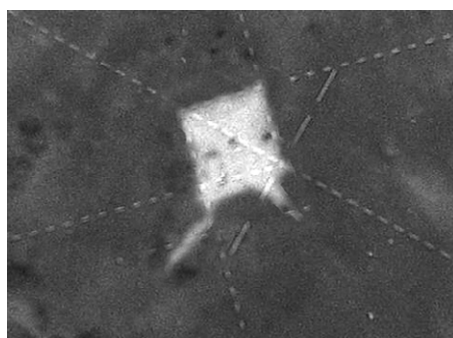


Рис. 6. Отпечаток пирамиды Виккерса на образце гибридного УТМ.

Таким образом, твердость пластины CVD алмаза, подвергнутой баротермической обработке в процессе формирования поликристаллического гибридного УТМ, существенно возрастает.

Из гибридного УТМ были изготовлены породоразрушающие элементы и испытаны на износостойкость при точении на токарно-винторезном станке мод. ДИП-200 коростышевского гранита XI категории буримости. Для сравнения были выбраны породоразрушающие элементы из АКТМ [11]. Испыта-

ния образцов проводили при следующих параметрах: скорость резания — 2,2 м/с, путь точения — 1716 м, время точения — 780 с.

Результаты сравнительных испытаний износостойкости породоразрушающих элементов с различным оснащением приведены в табл. 2. Как видно, износостойкость породоразрушающих элементов, оснащенных АКТМ, значительно (в 14 раз) ниже, чем у породоразрушающих элементов, оснащенных УТМ.

Таблица 2. Сравнительные испытания вставок АКТМ при точении коростышевского гранита XI категории буримости

Состав породоразрушающего элемента	Масса вставки, мг		Интенсивность изнашивания по массе, мг/м
	начальная	конечная	
АКТМ	121,4	107,0	0,0084
УТМ с поликристаллическим CVD алмазом	127,2	126,0	0,0006

ВЫВОДЫ

Механизм повышения (на 80 %) твердости поликристаллического CVD алмаза (светлого), подвергнутого баротермической обработке ($p = 8$ ГПа, $T = 1570$ К) в процессе получения гибридного ультратвердого поликристаллического композиционного материала обеспечивается за счет пластической деформации алмазных зерен в процессе формирования жесткого каркаса вокруг CVD алмаза, что приводит при таком высоком давлении к созданию в нем сложного структурно-напряженного состояния и проявляется в уширении линий КР как CVD алмаза, так и алмазов в оболочке из АКТМ.

Лабораторными исследованиями установлено, что интенсивность изнашивания гибридного УТМ при точении гранита XI категории буримости в 14 раз меньше, чем породоразрушающих элементов из АКТМ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 10-08-90438-Укр_а, № 10-08-01256-а) и Национальной академии наук Украины (проект № 29-08-10 (У)).

Представлено розроблений новий гібридний ультратвердий полікристалічний композиційний матеріал, отриманий на основі армування полікристалічного композиційного термостійкого матеріалу полікристалічним алмазом, що вирощений з використанням методу осаження з газової фази. Встановлено, що термообробка вирощеного полікристалічного алмаза при високому тиску забезпечує зростання його твердості з 77 до 140 ГПа. Випробування бурового інструменту показали, що інтенсивність зношування нового гібридного ультратвердого матеріалу при точінні граніту XI категорії буримості в 14 разів менше, ніж породоруйнівних елементів з АКТМ.

Ключові слова: високий тиск, спікання, алмаз, CVD алмаз, алмазний композит, ультратвердий гібридний матеріал.

A new ultrahard polycrystalline diamond-based composite material has been developed using a combination of high-pressure high-temperature sintering technique and chemical vapor deposition of diamond. The diamond rods incorporated in a sintered polycrystalline matrix form the reinforced material. The hardness of treated polycrystalline diamond (light) is found to strongly increase up to 140 GPa from initial value of 77 GPa. Drilling tools made of ultrahard material showed 14 times less wear rate against the korostyshev grainite (XI drilling category) in comparison with standard AKTM tools.

Key words: *high pressure, sintering, diamond, CVD diamond, diamond composite, ultrahard hybrid material.*

1. *Синтетические сверхтвердые материалы*: В 3 т. Т. 1. Синтез сверхтвердых материалов / Отв. ред. Н. В. Новиков. — Киев: Наук. думка, 1986. — 280 с.
2. *Karvankova P., Veprek S.* Different approaches to extrinsically superhard materials // Proc. 1st Int. Workshop on Advanced Superhard Materials, 10—12 Dec., 2003. — Villetaneuse, France. 2003. — CD-ROM. Copyright 2003 LPMTM-CNRS, www-lpmtm.univ-paris13.fr.
3. *Асланян Э. Г.* Метрологическое обеспечение измерений твердости // Измерительная техника (журнал Гос. комитета РФ по стандартизации и метрологии). — 2005. — № 1 (<http://www.tverdomer.ru/about/scientific-publications/izmeritelnaya-tehnika-2005-1>).
4. *Hitoshi S., Irifune T.* Formation mechanism and some properties of superhard nanopolycrystalline diamond synthesized by direct conversion sintering // J. Jap. Soc. Powder and Powder Metallurgy. — 2006. — 53, N 5. — P. 452—458.
5. *Соколов А. Н., Шульженко А. А., Гаргин В. Г.* Сверхтвердый наноалмазный композит инструментального назначения // Рос. хим. журнал (журнал Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). — 2006. — 50, № 1. — С. 50—53.
6. *Pat. Appl. 20030230232 US, IPC C 30 B 007/00; C 23 C 016/27; C 30 B 021/02; C 30 B 028/06; C 23 C 016/00.* Method of making enhanced CVD diamond / R. H. Frushou, W. Li; Appl. 18.12.03.
7. *Pat. 7115241 US, IPC C 30 B 29/04, C 01 B 31/06.* Ultrahard diamonds and method of making thereof / J. H. Russell, M. Ho-Kwang, Y. Chih-shiue. — Publ. 03.10.06.
8. *Фирстов С. А., Рогуль Т. Г.* Теоретическая (предельная) прочность // Доповіді НАН України. — 2007. — № 4. — С. 110—114.
9. *Пат. на корисну модель 45291 Україна, МПК C 04 B 35/5831, C 04 B 35/80.* Надтвердий матеріал / О. О. Шульженко, О. М. Соколов, В. Г. Гаргин та ін. — Опубл. 10.11.09, Бюл. № 21.
10. *Пат. 89732 Україна, МПК C 04 B 35/00.* Надтвердий матеріал / О. О. Шульженко, О. М. Соколов, В. Г. Гаргин та ін. — Опубл. 25.02.10, Бюл. № 4.
11. *Шульженко А. А., Богданов Р. К., Гаргин В. Г. и др.* Алмазный поликристаллический материал для оснащения бурового инструмента // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. — Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2007. — Вып. 10. — С. 189—196.
12. *Лошак М. Г., Шульженко А. А., Александрова Л. И. и др.* Влияние свойств микропорошков алмаза на прочность и долговечность изготовленных на их основе поликристаллических сверхтвердых материалов // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. — Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008. — Вып. 11. — С. 174—179.
13. *Шульженко А. А., Ножкина А. В., Богданов Р. К. и др.* Износостойкость и термостабильность алмазных поликристаллических композиционных материалов // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. — Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2008. — Вып. 11. — С. 237—242.
14. *Ральченко В. Г., Конов В. И., Леонтьев И. А.* Свойства и применения поликристаллических алмазных пластин // 7-я Междунар. науч.-техн. конф. “Высокие технологии в промышленности России”, Москва, 29—30 июня 2001 г.: Сб. трудов. — М.: МГУ, 2001. — С. 246—253.
15. *ДСТУ 3292—95.* Порошки алмазні синтетичні. Загальні технічні умови. — Київ: Держстандарт України, 1995. — 71 с.
16. *Ральченко В. Г., Ашкинази Е. Е.* Условия синтеза, абразивная и лазерная обработка поликристаллического CVD-алмаза // Инструментальный світ. — 2005. — № 3. — С. 14—18.
17. *Ralchenko V., Nistor L., Pleuler E. et al.* Structure and properties of high-temperature annealed CVD diamond // Diamond Relat. Mater. — 2003. — 12, N 10—11. — P. 1964—1970.
18. *Пат. на корисну модель 21897 Україна, МПК C 01 B 31/06, C 01 B 31/04, C 01 B 33/025, C 04 B 35/52, C 04 B 35/53.* Спосіб одержання композиційного матеріалу на основі алмазу / О. О. Шульженко, В. Г. Гаргин, Н. О. Русінова. — Опубл. 10.04.07, Бюл. № 4.

19. *Borisenko N. G., Akunets A. A., Artyukov I. A. et al.* X-ray tomography of growing silica gel with a density gradient // *Fusion Sci. Techn.* — 2009. — **55**, N 4. — P. 477—483.
20. *Levin V. M., Petronyuk Yu. S., Ponevazh I. V.* Interaction of short pulses of focused ultrasound with interfaces and planeparallel objects, in *acoustical imaging* / Ed. W. Arnold, S. Hirsekorn. — Dordrecht & New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2004. — Vol. 27. — P. 69—76.
21. *Глазов В. М., Вигдорович В. Н.* Микротвердость металлов и полупроводников. — М.: Металлургия, 1969. — 248 с.
22. *Шульженко А. А., Гаргин В. Г., Шишкин В. А., Бочечка А. А.* Поликристаллические материалы на основе алмаза / Отв. ред. Н. В. Новиков. — Киев: Наук. думка, 1989. — 192 с.
23. *Шульженко А. А., Соколов А. Н.* Синтез специальных сверхтвердых материалов // Труды междунар. академии “Контенант”. Российское отделение. Т. 2. Формообразование оптических поверхностей. — М.: Контенант, 2005. — С. 41—84.
24. *Шульженко А. А., Ашкинази Е. Е., Соколов А. Н. и др.* Новый ультратвердый поликристаллический композиционный материал // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.* — Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2009. — Вып. 12. — С. 143—153.
25. *Philip J., Hess P., Feygelson T. et al.* Elastic, mechanical, and thermal properties of nanocrystalline diamond films // *J. Appl. Phys.* — 2003. — **93**, N 4. — P. 2172—2177.
26. *Новиков Н. В., Федосеев Д. Д., Шульженко Ф. А., Богатырева Г. П.* Синтез алмазов / Под ред. Н. В. Новикова. — Киев: Наук. думка, 1987. — 160 с.
27. *Pat. 5667344 US, IC B 23 B 27/20, B 23 C 5/10, 23 D 35/00.* CVD diamond cutting tools with oriented crystal grain boundaries / M. A. Simpson, R. A. Hay, S. J. Brox. — Publ. 16.09.97.

Институт сверхтвердых материалов

Поступила 11.02.10

им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН

Физический институт им. П. Н. Лебедева РАН

Институт биохимической физики им. Н. М. Эмануэля РАН