

Національна академія наук України
Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля

Кваліфікаційна наукова праця
на правах рукопису

ВЕНІКОВ ВЛАДИСЛАВ ОЛЕКСАНДРОВИЧ

УДК 621.921.34-492.2:539.89

ДИСЕРТАЦІЯ

**«Вплив титанового покриття поверхні частинок алмазних порошків на
формування зносостійких алмазних композитів, спечених за високого тиску»**

Спеціальність 132 – «Матеріалознавство»

(13 – «Механічна інженерія»)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.

 Веніков В.О.

Науковий керівник: Бочечка Олександр Олександрович, доктор технічних наук,
професор, член-кореспондент НАН України

Київ – 2025

АНОТАЦІЯ

Веніков В.О. Вплив титанового покриття поверхні частинок алмазних порошків на формування зносостійких алмазних композитів, спечених за високого тиску.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 – Матеріалознавство. Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля Національної академії наук України, Київ, 2025.

Алмазні композиційні матеріали широко використовуються в промисловості з середини минулого століття, на кшталт бурового та лезового інструментів. Сучасні надтверді полікристалічні матеріали на основі алмазу належать до важливих матеріалів інструментального призначення завдяки своїм фізико-механічним властивостям. Проте алмазні композиційні матеріали мають низку властивостей, які обмежують їх застосування як матеріалу інструментального призначення, одним з яких є низька термостабільність і відповідно, низька зносостійкість за підвищених температур.

Виготовлення алмазних порошків з яких формують алмазні полікристали, в промислових масштабах відбувається в присутності розчинників вуглецю, а саме металів та сплавів на основі елементів групи заліза, на кшталт нікелю, кобальту та заліза. Проте, за умов роботи на повітрі, наприклад руйнування породи буровим інструментом, де присутнє нагрівання вище 700°C, такі порошки та сформовані з них композити втрачають свої фізико-механічні властивості.

Робочі елементи бурового інструмента зазвичай складаються з частинок алмазного порошку та металевої матриці, в якій вони знаходяться. Одним з призначень матриці є утримання алмазних частинок в інструменті до їх повного зношування. Міцність утримання частинок алмазу визначається хімічною взаємодією матеріалу матриці з алмазними зернами та їхніми фізико-механічними властивостями.

В разі формування каркасу з частинок алмазного порошку металева добавка має сприяти ущільненню алмазних полікристалів шляхом зменшення тертя між алмазними зернами та їх кращому проковзуванню одне відносно одного.

Перспективним напрямком у вдосконаленні композиційних матеріалів та інструментів на основі алмазу є формування на поверхні алмазних частинок покриттів з карбідоутворюючих елементів, які можуть при подальшому спіканні під дією високого тиску та високої температури утворювати стійкі сполуки з атомами карбону, що має підвищувати термостабільність та ступінь зв'язку між алмазними зернами. Одним з таких карбідоутворюючих елементів є титан, який окрім формування хімічного зв'язку з поверхнею алмазного порошку, є сорбентом кисню, що до певних температур запобігає графітизації алмазних частинок, оскільки він зв'язує себе основну його частину, в системі алмаз-титан-кисень.

В цій праці досліджується ступінь подрібнення алмазного порошку під час навантаження в апараті високого тиску в залежності від розміру порошку, що стискається за кімнатної температури, та його вплив на густину та пористість зразків. Встановлено, що зі збільшенням розміру порошків підвищується ступінь їх подрібнення, відтак наявність крупних фракцій під час спікання алмазних композитів збільшує їх густину в порівнянні зі спіканням аналогічних композитів за відсутності крупних частинок алмазних порошків.

Досліджено закономірності впливу титанового покриття, нанесеного методом CVT на поверхні частинок алмазних порошків систем росту Mg-Zn-B-C та Mg-Zn-C, оптимального зернового складу порошків, температури та тривалості спікання з них композитів, на формування структури та фізико-механічних властивостей алмазних композитів, спечених за високого тиску. Показано, що оптимальним зерновим складом для досягнення максимального ступеня ущільнення є суміщі крупних та дрібних фракцій алмазних порошків, на кшталт несортованого продукту перекристалізації, який після хімічної очистки складається з набору зернистостей. Крупні частинки в полікристалах, спечених з таких порошків, формують каркасоподібну структуру, з дрібнішими або дробленими зернами, які знаходяться в просторі між частинками каркасу, водночас

титан виконує роль прошарку між частинками порошку, заповнюючи порожнини що лишились.

Наявність CVT покриття титану на зернах алмазу збільшує густину як за кімнатної температури, на етапі навантаження апарата високого тиску, так і на стадії високотемпературного спікання, підвищуючи ущільнення до ступеня, за якого густина композитів становить 98% від густини монокристала алмазу. Проведені теоретичні розрахунки показали що титан виконує роль сорбента в системі алмаз-титан-кисень до температури 1000 K за атмосферного тиску, навіть за наявності оксидів титану, що запобігає графітизації алмазу в присутності кисню та подальшій втраті фізико-механічних властивостей композитів. Крім цього, титан зменшує оптимальну температуру спікання композитів, за якої досягається максимальний ступінь ущільнення з 1800°C для порошків без просочуючого матеріалу, до 1500°C для порошків з титановим покриттям.

Показано, що за формування композитів з рівнем ущільнення, близьким до 100 % наявність неконтрольованих домішок та обробка вільним абразивом завдяки сукупній дії можуть призводити до формування тріщин в композиті та спричиняти розколювання частинок алмазного порошку.

Ключові слова: апарат високого тиску, алмазний композит, титанове покриття, ущільнення, система росту, перекристалізація, густина, пористість, алмазний полікристал, спікання, графітизація, руйнування.

ABSTRACT

Vienikov V.O. The effect of titanium surface coating on diamond powder particles on the formation of wear-resistant diamond composites sintered under high pressure.

The thesis for the Ph.D. degree, specialty 132 – Material Science, – V. Bakul Institute for Superhard Materials NAS of Ukraine, Kyiv, 2025.

Diamond composite materials have been widely used in industry since the middle of the last century, such as drilling and cutting tools. Modern superhard polycrystalline materials based on diamond are important materials for tooling purposes, due to their physical and mechanical properties. However, diamond composite materials have properties that limit their use as a tooling material, for example low thermostability that leads to high wear rates.

The manufacturing of diamond powders from which diamond polycrystals are made, on an factories scale, takes place in the presence of carbon solvents, namely metals and alloys based on iron group elements, such as nickel, cobalt and iron. However, under certain conditions of operation, for example, the working drilling tool under the atmosphere air presence with shortage of coolant, where there is heating above 700°C, such powders and composites lose their physical and mechanical properties.

The working elements of a drilling tool usually consist of diamond powder particles and a metal matrix that contains them. One of the purposes of the matrix is to retain the diamond particles in the tool until they are completely worn out. The strength of the retention of diamond particles is determined by the chemical bond of the matrix material with the diamond grains and its physical and mechanical properties.

In the case when diamond powder particles forming a framework, the metal additive should contribute to the compaction of diamond polycrystals by reducing friction between diamond grains and their better sliding relative to each other.

Promising direction in the improvement of composite materials and diamond-based tools is the formation of coatings on the surface of diamond particles with carbide-forming elements, which can, upon further sintering under the action of high

pressure and high temperature, form stable bonds with carbon atoms, which should increase thermal stability and the extent of bonding between diamond grains. One of such carbide-forming elements is titanium, which, in addition to forming a chemical bond with the surface of diamond powder, an oxygen sorbent that prevents graphitization of diamond particles up to certain temperatures, since it bond oxygen onto itself, in the diamond-titanium-oxygen compound.

This thesis investigates the extent of grinding diamond powder under high pressure in a high-pressure apparatus at room temperature, depending on the size of the powder compressed, and its effect on the density and porosity of the samples. Established that with an increase in the size of the powders, the extent of their grinding increases, therefore, the presence of large fractions during the sintering of diamond composites increases their density, compared to the sintering of similar composites in the absence of large particles of diamond powders.

This word studies regularities of titanium coating influence that applied by the CVT method on the surface of diamond powder particles of the Mg-Zn-B-C and Mg-Zn-C crystallization systems, the optimal grain compound of the powders, the temperature and duration of sintering process, on the formation of the structure, physical and mechanical properties of diamond composites sintered at high pressure. Established that the optimal grain composition for achieving the maximum extent of densification is a mixture of coarse and fine fractions of diamond powders, such as an unsorted re-crystallization product, which after chemical purification consist set of different grain sizes. Large particles in polycrystals sintered from such powders form a frame-like structure, with smaller or crushed grains located in the space between the framework particles, while titanium acts as a layer between the powder particles, filling the remaining cavities.

The presence of a CVT coated titanium on diamond grains increases the density both at room temperature, at the stage of compression in the high-pressure apparatus, and at the stage of high-temperature sintering, increasing the densification to the point where the density of the composites is 98% of the density of a single diamond crystal. Theoretical calculations have shown that titanium acts as a sorbent in the diamond-titanium-oxygen system up to a temperature of 1000 K at atmospheric pressure,

even in the presence of titanium oxides, which prevents graphitization of diamond in the presence of oxygen and the subsequent loss of the mechanical properties of the composites. In addition, titanium reduces the optimal composites sintering temperature, at which the maximum extent of densification is achieved, from 1800°C for powders without permeate material, to 1500°C for powders with a titanium coating. It has been shown that when forming composites with a densification level close to 100%, the presence of uncontrolled impurities and shaping with a grinding abrasive can lead to the formation of cracks of whole composite and cause splitting of diamond powder particles.

Keywords: high pressure apparatus, diamond composite, titanium coating, densification, crystallization system, re-crystallization, density, porosity, diamond polycrystal, sintering, graphitization, material failure.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації в фахових виданнях України

1. Чернієнко, О. І., Веніков, В. О., Лямцева, А. О., Филипович, А. Г. & Бочечка, О. О. (2022). Ущільнення алмазних порошків з титановим покриттям під дією високого тиску за кімнатної температури. *Інструментальне матеріалознавство*, 25(1), 209-213.

Особистий внесок здобувача: участь в проведенні експериментів зі стиснення алмазних порошків за високого тиску, проведення вимірювання та розрахунків густини зразків.

2. Бочечка, О.О., Чернієнко, О.І., Куриляк, Т.О., Филипович, А.Г., Веніков, В.О. & Лямцева, А.О. (2023). Ущільнення за високого тиску і високої температури алмазного порошку з титановим покриттям. *Інструментальне матеріалознавство*, 26(1), 141–146.

Особистий внесок здобувача: участь в проведенні експериментів зі стисненням алмазних порошків за високого тиску та високої температури, вимірювання та розрахунки густини зразків, проведення досліджень структури та елементного складу поверхні зразків.

3. Бочечка, О. О., Петасюк, Г. А., Чернієнко, О. І., Гаврилова, В. С., Веніков, В. О., Лямцева, А. О., & Куш, О. В. (2023). Застосування морфометричних характеристик для оцінки впливу високого тиску на алмазні порошки різного зернового складу на етапі навантаження АВТ та під час спікання. *Інструментальне матеріалознавство*, 26(1), 147-156.

Особистий внесок здобувача: участь в проведенні та підготовці експериментів зі стиснення алмазних порошків за високого тиску, проведення ситового аналізу сумішей порошків до дії високого тиску, дроблення вихідних фракцій для отримання частинок < 40- мкм.

4. Бочечка, О. О., Куриляк, Т. О., Чернієнко, О. І., Каменських, Д. С., Филипович, А. Г., Веніков, В. О. & Лямцева, А. О. (2024). Термодинамічна оцінка взаємодії в системі С–Ті–О під час спікання за високого тиску алмазного порошку

з титановим покриттям зерен алмазу. *Інструментальне матеріалознавство*, 27(1), 154–163.

Особистий внесок здобувача: рентгенівський фазовий аналіз спечених алмазних полікристалів, ідентифікація та підтвердження фазового складу.

5. Веніков, В.О. (2024). Вплив модифікації алмазних частинок карбідоутворюючими покриттями на властивості алмазних композитів. *Інструментальне матеріалознавство*, 27(1), 202–206.

Особистий внесок здобувача: пошук та аналіз актуальних літературних джерел; аналіз та формулювання сучасного стану проблеми щодо впливу титанового покриття на поверхні алмазних частинок.

Публікації у виданнях, що входять до міжнародної наукометричної бази Scopus, WoS

6. Vienikov, V. O., Bochechka, O. O., Chernienko, O. I., Osipov, O. S., Bilorusets, V. V., Liantseva, A. O., & Melniychuk, Y. O. (2025). Effect of Titanium Coating Modification of Diamond Powder Grains on the Formation of a Polycrystalline Composite under High Pressure and High Temperature. *Journal of Superhard Materials*, 47(3), 193-197.

DOI: <https://doi.org/10.3103/s1063457625030104>

Особистий внесок здобувача: участь в проведенні експериментів зі спікання алмазних композитів, побудування залежності густини зразків від часу спікання, вимірювання твердості, дослідження поверхні та елементного складу зразків.

Публікації апробаційного характеру (матеріали конференцій)

7. Чернієнко, О. І., Веніков, В. О., Лямцева, А. О., Филипович, А. Г., & Бочечка, О. О. (2022). Пористість компактів, сформованих з алмазних порошків з титановим покриттям під дією високого тиску за кімнатної температури. *Якість, стандартизація, контроль: теорія та практика: Матеріали 22-ї Міжнародної науково-практичної конференції* (с. 77-78).

Особистий внесок здобувача: участь в проведенні експериментів зі стиснення алмазних порошків за високого тиску, проведення вимірювання та розрахунків густини зразків.

8. Чернієнко, О. І., Веніков, В. О., Лямцева, А. О., Куриляк, Т. О. & Филипович, А. Г., (2023). Кінетика ущільнення спечених полікристалів, алмазних порошків синтезованих в системі Mg–Zn–B–C з титановим покриттям. *Надтверді, композиційні матеріали та покриття: отримання, властивості, застосування: Матеріали 12-ї конференції молодих вчених та спеціалістів* (с. 13–15).

Особистий внесок здобувача: участь в проведенні експериментів зі стисненням алмазних порошків за високого тиску та високої температури, вимірювання та розрахунки густини зразків, проведення досліджень структури та елементного складу поверхні зразків, безпосередній виступ на конференції.

9. Bochechka, O. O., Chernienko, O. I., Kushch, O. V., Venikov, V. O. & Havrylova, V.S. (2022). Intensification of the compaction process of diamond nanopowder under high pressure and high temperature. *International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials”* (p. 104-105).

Особистий внесок здобувача: попередній відпал сировини для формування алмазних композитів, участь в проведенні експериментів зі спікання полікристалів.

10. Cherniyenko, O. I., Bochechka, O. O., Vienikov, V. O. & Liamtseva A. O. (2023). Kinetics of the Densification of Polycrystals Sintered by the HPHT Method from Diamond Powder Synthesized in the System Mg–Zn–B–C Coated by Titanium. *Materials Science and Surface Engineering: MSSE2023 Proceedings* (p. 31–33).

Особистий внесок здобувача: участь в проведенні експериментів зі стисненням алмазних порошків за високого тиску та високої температури, вимірювання та розрахунки густини зразків, проведення досліджень структури та елементного складу поверхні зразків, безпосередній виступ на конференції.

ЗМІСТ

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ	13
ВСТУП	14
РОЗДІЛ 1. АЛМАЗНИЙ ІНСТРУМЕНТ ТА АКТУАЛЬНІ ПРОБЛЕМИ ЙОГО СТВОРЕННЯ	19
1.1. Створення алмазу людиною	19
1.2. Синтез алмазу методом HPHT	30
1.2.1. Спікання алмазних полікристалів	37
1.3. Алмазний інструмент	38
1.3.1. Методи вдосконалення алмазного інструмента	42
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ	46
2.1. Методика експериментів за високих тисків та температур	46
2.2. Вимірювання тиску та температури в АВТ	49
2.3. Спорядження комірки високого тиску	55
2.4. Перекристалізація алмазу та створення алмазного порошку	59
2.5. Нанесення покриття	61
2.6. Дослідження структури та складу зразків	63
2.7. Оцінка твердості алмазних композитів	64
2.8. Випробування зносостійкості	65
2.9. Вимірювання густини	67
2.10. Вимірювання морфометричних характеристик порошків	68
РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ ТИТАНОВОГО ПОКРИТТЯ ПОВЕРХНІ АЛМАЗНИХ ПОРОШКІВ НА ЇХ УЩІЛЬНЕННЯ ТА ВЗАЄМОДІЮ З КИСНЕВМІСНИМИ СПОЛУКАМИ ЗА ВИСОКОГО ТИСКУ	70
3.1. Оцінка впливу високого тиску на морфометричні характеристики алмазних порошків різного фракційного складу	70
3.2. Термодинамічна оцінка взаємодії в системі С–Ті–О під час спікання алмазного порошку з титановим покриттям	78

3.3 Вплив розміру частинок та наявності титанового покриття на ущільнення алмазних порошків	85
РОЗДІЛ 4. ФОРМУВАННЯ АЛМАЗНИХ КОМПОЗИТІВ З ПОРОШКУ, ВКРИТОГО ТИТАНОМ	87
4.1 Вплив дроблення частинок під час навантаження в АВТ на ущільнення алмазних полікристалів	87
4.2 Ущільнення алмазних порошків з титановим покриттям за високої температури	88
4.3 Кінетика ущільнення порошків вкритих титаном	96
4.4 Елементний аналіз та рентгенівські фазові дослідження алмазних композитів	98
4.5 Дослідження зносостійкості алмазних композитів	106
ВИСНОВКИ	115
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ	116

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ

HPHT – високий тиск та висока температура;

EDS – метод енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії;

ABT – апарат високого тиску;

CVT – метод газотранспортних реакцій;

CVD – хімічне осадження з газової фази;

d_g – ступінь подрібнення;

I – зносостійкість зразка;

PCD – полікристалічний алмазний композит;

n – частота обертання керна;

t – глибина різання керна;

S – подача матеріалу;

V – швидкість різання;

ВСТУП

Актуальність праці. Алмазні композиційні матеріали широко використовуються в промисловості з середини минулого століття, на кшталт бурового та лезового інструментів. Сучасні надтверді полікристалічні матеріали на основі алмазу належать до важливих матеріалів інструментального призначення завдяки своїм фізико-механічним властивостям. Проте алмазні композиційні матеріали мають низку властивостей, які обмежують їх застосування як матеріалу інструментального призначення, одними з яких є низька термостабільність та, відповідно, зносостійкість.

Виготовлення алмазних порошків в промислових масштабах відбувається в присутності розчинників вуглецю, а саме металів та сплавів на основі елементів групи заліза, на кшталт нікелю, кобальту та заліза. Проте, за умов роботи на повітрі де присутнє нагрівання вище 700°C , такі порошки та сформовані з них композити різко втрачають свої фізико-механічні властивості.

Перспективним напрямком у вдосконаленні композиційних матеріалів та інструментів на основі алмазу є формування на поверхні алмазних частинок покриттів з карбідоутворюючих елементів, які можуть при подальшому спіканні під дією високого тиску та температури утворювати стійкі сполуки з атомами карбону, що має підвищувати термостабільність та ступінь зв'язку між алмазними зернами. Одним з таких карбідоутворюючих елементів є титан, який окрім формування хімічного зв'язку з поверхнею алмазного порошку, є сорбентом кисню, що до певних температур запобігає графітизації алмазних частинок, оскільки він зв'язує основну його частину в системі алмаз-титан-кисень.

В цій праці досліджуються закономірності впливу титанового покриття, нанесеного методом CVT на поверхні частинок алмазних порошків систем росту Mg-Zn-B-C та Mg-Zn-C, оптимального зернового складу порошків, температури та тривалості спікання з них композитів на формування структури та фізико-механічних властивостей алмазних композитів, спечених за високого тиску. Використання карбідоутворюючих покриттів на поверхні алмазу вже

досліджувалось в попередніх працях, проте дослідження ущільнення, структури, та складу композитів, сформованих з порошків цих систем, на які було нанесені покриття саме методом CVT, потребують подальших досліджень, та залишаються актуальними на сьогодні.

Зв'язок праці з науковими програмами, планами й темами. Роботу виконано в Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України в рамках державної науково-дослідної роботи № III–10–22 (тема 1463) «Формування структури полікристалів та композитів спіканням за високих тисків алмазних порошків, синтезованих в системах на основі магнезії», та державної науково-дослідної роботи II-1-22 (тема 1230) «Композити, спечені за високого тиску з алмазних порошків різного генезису та CVD-алмазу, металізованих карбідоутворюючими металами, для робочих елементів інструментів різного функціонального призначення».

Мета праці полягає у встановленні впливу титанового покриття методом CVT на формування структури та фізико-механічних властивостей алмазних композитів, спечених за високого тиску з порошків алмазу ростових систем, що не містять металів групи заліза.

Для реалізації поставленої мети було передбачено вирішення **наступних задач**:

1. Встановити закономірності впливу титанового покриття на фізико-механічні властивості сформованих композитів;
2. Провести випробування зносостійкості алмазних композитів сформованих з частинок покритих титаном;
3. Показати вплив дроблення за кімнатної температури частинок алмазних порошків в процесі навантаження апарату високого тиску на густину алмазних композитів;
4. Встановити оптимальні параметри формування композитів з алмазних порошків, на які нанесене титанове покриття;
5. Визначити вплив високого тиску та температури на фазові перетворення на поверхні композитів із алмазних порошків з нанесеним титановим покриттям;

6. Встановити вплив титанового покриття поверхні алмазу на процес графітизації за високих температур роботи алмазного інструмента.

Об'єкт дослідження – полікристалічні композиційні матеріали на основі алмазу.

Предмет дослідження – формування структури та властивостей під час спікання алмазних композиційних матеріалів в умовах високого тиску та температури з порошкових сумішей алмазу систем синтезу на основі металів-розчинників, що не містять металів групи заліза.

Методи дослідження: рентгенівський фазовий аналіз, рентгенівська спектроскопія, техніка високого тиску (АВТ типу «тороїд»), методи оптичної мікроскопії, сканувальна електронна мікроскопія, гідростатичне зважування, метод ідентифікації.

Наукова новизна:

1. Встановлено, що на етапі навантаження в АВТ зі збільшенням розміру порошків збільшується ступінь їхнього подрібнення під час набору тиску за кімнатної температури, що, в свою чергу, впливає на густину та пористість сформованих компактів. За вищого ступеню подрібнення порошку досягається менша пористість та більша густина.
2. Показано, що композити, сформовані з покритого титаном алмазного порошку некласифікованого продукту синтезу, краще ущільнюються в порівнянні з аналогічними композитами, що були сформовані з алмазного порошку без покриття, як за кімнатної температури на стадії набору тиску, так і за високої температури на етапі спікання композитів за рахунок покращення ковзання частинок завдяки титановому прошарку між алмазними порошинками.
3. Встановлено, що титанове покриття алмазних порошків зменшує температуру, за якої досягається максимальне ущільнення композитів на 300 ± 50 °С.
4. Показано, що завдяки ізолюючим та сорбуючим властивостям титану, нанесення його плівок на поверхню зерен алмазу запобігає взаємодії кисню, що міститься в порах, з поверхнею алмазу та подальшому його перетворенню

на графіт та інші неалмазні фази вуглецю під час роботи інструмента до температури 1000 К за атмосферного тиску.

Практичне значення отриманих результатів:

В дослідженні встановлено основні механізми ущільнення полікристалів, виготовлених з алмазу, перекристалізованого в системах Mg-Zn-B-C та Mg-Zn-C, та встановлено механізми впливу на експлуатаційні властивості за умов їхнього використання в буровому інструменті; встановлено вимоги до підготовки порошків, покритих титаном, для подальшого формування полікристалів алмазу і використання в буровому інструменті, враховуючи вплив ущільнення та складу порошків на пошкодження та руйнування композитів цієї системи росту.

Особистий внесок здобувача полягає в проведенні літературного огляду, виборі параметрів та підготовці капсул для дослідження дроблення алмазного порошку за кімнатної температури, проведенні розрахунків густини та пористості зразків, підготовці спорядження комірок високого тиску для подальшого спікання алмазних полікристалів та перекристалізації графіту в алмаз. Автором проведено аналіз структури та елементного складу поверхні композитів, а також титанового покриття на поверхні алмазних частинок. Автором були проаналізовані результати досліджень різальної здатності інструментів, сформованими з отриманих порошків з нанесеним титановим покриттям.

Постановку задач дисертаційної роботи та аналіз отриманих закономірностей проведено разом з науковим керівником член-кореспондентом НАН України, д.т.н., проф. Бочечкою О.О. Дослідження за високих тисків та температур в АВТ типу «тороїд» проводились спільно з к.т.н., с.н.с. Чернієнком О.І. Нанесення титанового покриття проводилось пров. інж. Филиповичем А.Г. Дослідження структури та елементного складу покриття, порошків та композитів проводились спільно з співробітником лабораторії № 14/2 Білорусцем В.В. Обточку та шліфування алмазних композитів проводив к.т.н., с.н.с. Мельнійчук Ю.О. Дослідження та аналіз фазового складу поверхні композитів проводились спільно з к.х.н., ст. дослідником Каменських Д.С. Випробування зносостійкості проводились спільно з м.н.с. Коростишевським Д.Л.

Апробація матеріалів дисертації. Основні результати дисертаційної праці були представлені на 4-ох конференціях, 3 з яких – міжнародні: 1. Якість, стандартизація, контроль: теорія та практика:(Київ, 04–05 жовтня 2022). 2. International Research and Practice Conference “Nanotechnology and Nanomaterials”. (25–27 August 2022. Lviv, Ukraine) 3. International Young Scientists Conference on Material Science and Surface Engineering (Lviv, September 27–29, 2023).

Публікації. За матеріалами дисертаційної праці опубліковано 10 наукових праць, серед яких 1 стаття у виданні, що належить до науково-метричних баз, 5 статей у фахових виданнях, 4 публікації за матеріалами конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, 4 розділів, висновків, 113 літературних посилань. Загальний обсяг роботи складає 127 сторінок друкованого, дисертація містить 49 рисунків, 17 таблиць.

РОЗДІЛ 1

АЛМАЗНИЙ ІНСТРУМЕНТ ТА АКТУАЛЬНІ ПРОБЛЕМИ ЙОГО СТВОРЕННЯ

1.1. Створення алмазу людиною

Синтетичний алмаз або ж вирощений у лабораторії алмаз, також називають штучним алмазом, створеним ремісниками. Створений людиною та культивований людиною алмаз – це алмаз, що виробляється в контрольованому технологічному процесі (на відміну від природного алмазу, який утворюється в результаті геологічних процесів і отримується шляхом видобутку). На відміну від імітаторів кристалів алмазу (виготовлених із зовнішньо схожих неалмазних матеріалів), кристали синтетичного алмазу складаються з того самого елементу що й кристали природного алмазу, а саме з чистого вуглецю, кристалізованого в ізотропній тривимірній формі, і мають ідентичні до кристалів природного алмазу хімічні та фізичні властивості. На 2024 рік найважчий із коли-небудь виготовлених кристалів синтетичного алмазу було виготовлено компанією Ethereal Green Diamond, яка є виробником і глобальним постачальником кристалів алмазу, вирощених у лабораторії методом CVD, зі штаб-квартирою в Індії. Кристал було презентовано 2024-го року в Лас-Вегасі на JCK 2024 Las Vegas шоу. За словами компанії, кристал вирощувався протягом 9 місяців, та має масу 75,33 карат (15,07 г) [1], тоді як найважчий із коли-небудь знайдених природних алмазів важить 3167 каратів (633,4 г).

Повідомлялося про неодноразові заяви про синтез алмазу між 1879 і 1928 роками після того, 1772 році французький хімік Антуан-Лорен Лавуазьє спаливши алмаз продемонстрував, що алмаз є формою вуглецю [2]; більшість із цих спроб були ретельно проаналізовані, але жодна не була підтверджена. У 1940-х роках у Сполучених Штатах, Швеції та Радянському Союзі почалися систематичні дослідження створення алмазів, які завершилися першим відтворюваним синтезом

у 1953 році. Подальша дослідницька діяльність привела до відкриттів високотемпературного алмазу під високим тиском (HPHT) та хімічного вирощування алмазу методом хімічного осадження з газової фази (CVD), названих на честь методу їх виробництва. Ці два процеси досі домінують у виробництві синтетичних алмазів. Третій метод, у якому алмазні зерна нанометрового розміру створюються під час детонації вуглецевмісних вибухових речовин, відомий як детонаційний синтез. Четвертий метод обробки графіту ультразвуком високої потужності був продемонстрований у лабораторії, але станом на 2008 рік не мав комерційного застосування.

Властивості синтетичних алмазів залежать від процесу виготовлення. Деякі з них мають твердість, теплопровідність і рухливість електронів, які перевершують властивості більшості кристалів природного алмазу. Синтетичний алмаз широко використовується в абразивах, в різальних і полірувальних інструментах і в тепловідводах. Розробляються електронні застосування синтетичного алмазу, включаючи потужні перемикачі на електростанціях, високочастотні польові транзистори та світлодіоди. Синтетичні алмазні детектори ультрафіолетового світла та високоенергетичних частинок використовуються в дослідницьких установах високої енергії та є комерційно доступними. Завдяки унікальному поєднанню термічної та хімічної стабільності, низького теплового розширення та високої оптичної прозорості в широкому спектральному діапазоні, синтетичний алмаз стає найпопулярнішим матеріалом для оптичних вікон у потужних CO₂ лазерах і гіротронах. За оцінками, 98% промислового попиту на кристали алмазу забезпечуються синтетичними алмазами [1].

Перший відомий в світі (але про який спочатку офіційно не було повідомлено) синтез алмазу був здійснений 16 лютого 1953 року в Стокгольмі ASEA (Allmänna Svenska Elektriska Aktiebolaget), головною шведською компанією з виробництва електрообладнання. Починаючи з 1942 року, ASEA найняла команду з п'яти вчених та інженерів у рамках надсекретного проекту з виробництва кристалів алмазу під кодовою назвою QUINTUS. Команда використовувала громіздкий апарат із розділеною сферою, розроблений Бальцаром фон Платеном і

Андерсом Кемпе [3, 4]. Тиск у пристрої підтримувався приблизно на рівні 8,4 ГПа і температура 2400 °С упродовж години. Було вироблено кілька дрібних діамантів, але не відповідали ювелірній якості (рис. 1.1) чи розміру для інкрустування в ювелірні прикраси.

Через питання в процесі патентування винаходу та обґрунтовану думку про те, що жодних інших серйозних досліджень синтезу алмазу у всьому світі не проводилося, правління ASEA вирішило відмовитися від публічності та патентних заявок. Таким чином, оголошення результатів ASEA відбулося аж 15 лютого 1955 року, незабаром після прес-конференції GE. [5]



Рисунок 1.1. Перші кристали синтетичного алмазу, створені компанією ASEA в 1953 році.

У 1941 році між компаніями General Electric (GE), Norton і Carborundum було укладено угоду про розвиток синтезу алмазу. Вони змогли нагріти вуглець приблизно до 3000 °С під тиском 3,5 ГПа упродовж кількох секунд. Незабаром після цього Друга світова війна перервала проєкт. Він був відновлений у 1951 році

в Schenectady Laboratories GE, і в майбутньому там було створено партії кристалів алмазу високого тиску з Френсісом П. Банді та Г. М. Стронгом [3]. Група Schenectady вдосконалила ковадла, розроблені Персі Бріджменом, який отримав Нобелівську премію з фізики за свою працю в 1946 році. Банді та Стронг внесли перші вдосконалення, потім Голл зробив ще більше доповнень до наявних ковадл. Команда GE використовувала ковадла з карбіду вольфраму в гідравлічному пресі, щоб стиснути вуглецевий зразок, що зберігався в катлінітовому контейнері (різновид аргіліту, інша назва «люльковий камінь»), а надлишкові піщинки видавлюються з контейнера в прокладку. Одного разу команда зафіксувала синтез алмазу, але експеримент не вдалося відтворити через невизначені умови синтезу [6], і пізніше було показано, що в експерименті було використано кристал природного алмазу як матеріал затравки для росту кристала синтетичного алмазу [7].

Голл здійснив перший комерційно успішний синтез алмазу 16 грудня 1954 року, і про це було оголошено 15 лютого 1955 року. Його прорив стався, коли він використав прес із загартованим сталевим тороїдальним поясом, напруженим до границі пружності, обгорнутим навколо зразка, створюючи тиск вище 10 ГПа, і температуру вище 2000 °C.[8] В пресі використовувався контейнер з пірофіліту, в якому графіт розчинявся в розплавленому нікелі, кобальті або залізі. Ці метали діяли як «розчинник-каталізатор», який одночасно розчиняв вуглець і прискорював його перетворення на алмаз. Найбільший кристал алмазу, який він виготовив, мав діаметр 0,15 мм, він був занадто маленьким і візуально недосконалим для ювелірних виробів, але його можна було використовувати в промислових абразивах. Співробітники Голла змогли відтворити його працю, і відкриття було опубліковано у головному журналі Nature.[9, 10] Він був першою людиною, яка виростила кристал синтетичного алмазу в добре задокументованому, перевіреному та, найголовніше, відтворюваному іншими дослідниками процесі. Він залишив GE у 1955 році, а через три роки розробив новий апарат для синтезу алмазу – тетраедричний прес із чотирма ковадлами – щоб уникнути порушення наказу Міністерства торгівлі США щодо секретності патентних заявок GE.[7, 11]

У 1950-х роках у Радянському Союзі та США почалися дослідження вирощування алмазу шляхом піролізу вуглеводневих газів за відносно низької температури 800 °С. Цей процес низького тиску відомий як хімічне осадження з газової фази (метод CVD). Повідомляється, що Вільям Г. Еверсоул досяг осадження алмазу з газової фази на алмазній підкладці в 1953 році, але про це не повідомлялося до 1962 року.[12, 13] Осадження алмазної плівки було незалежно відтворено Ангусом та його співробітниками в 1968 році [14] та Дерягіним і Федосєєвим у 1970 році [12, 15]. В порівнянні з Еверсоулом і Ангусом які використовували великі дорогі монокристали алмазу як підкладки, Дерягін і Федосєєв змогли створити алмазні плівки на неалмазних матеріалах (наприклад, кремнії), що призвело до масштабних досліджень недорогих алмазних покриттів у 1980-х роках.[12]

В наш час існує кілька методів виробництва кристалів синтетичного алмазу. Оригінальний метод використовує високий тиск і високу температуру (метод HPHT) і все ще широко використовується через його відносно низьку вартість. Процес включає великі преси, які можуть важити сотні тон для створення тиску 5-10 ГПа та температур 1500-2000 °С. Другий метод, використовує хімічне осадження з матеріалу газової фази (метод CVD), в процесі створюється плазма над вуглецевою підкладкою, яка зазвичай має повторювати кристалічну ґратку алмазу, на яку осідають атоми вуглецю, утворюючи алмаз. Інші методи включають вибухове формування (утворення детонаційних нанокристалів алмазу) і обробку графітових розчинів ультразвуком.[16, 17]

Хімічне осадження з газової фази – це метод, за допомогою якого алмаз можна виростити із суміші вуглеводневих газів, на кшталт метану та подібних до нього. З початку 1980-х років цей метод є предметом інтенсивних досліджень у всьому світі. У той час як масове виробництво високоякісних алмазних кристалів робить процес HPHT більш належним для промислового застосування продукту синтезу, гнучкість і простота налаштувань CVD пояснюють зростання його популярності у лабораторних дослідженнях. Переваги CVD-вирощування алмазу включають можливість вирощувати алмаз на великих площах, у вигляді тонких

плівок (рис. 1.2), та на різних підкладках, а також точний контроль над хімічними домішками та, отже, властивостями виробленого алмазу. На відміну від HPHT, процес CVD не вимагає прикладення до матеріалу високого тиску, оскільки вирощування зазвичай відбувається за тиску нижче 27 кПа [16, 18].

Вирощування матеріалу методом CVD передбачає підготовку підкладки, подачу різних кількостей газів у камеру та їх активацію. Підготовка підкладки включає вибір відповідного матеріалу та його кристалографічної орієнтації, його очищення, яке зазвичай проводять алмазним порошком у випадку шліфування неалмазної підкладки, та оптимізація температури підкладки (близько 800 °C) під час вирощування за допомогою серії тестових послідовних кроків. Крім того, оптимізація складу газової суміші та швидкості потоку має першочергове значення для забезпечення рівномірного та високоякісного росту алмазу. Гази завжди містять джерело вуглецю, як правило, метан, і водень із типовим співвідношенням 1 до 99. Водень необхідний, для того щоб вибірково витравити неалмазний вуглець, що може утворюватися на поверхні підкладки. В подальшому газу іонізуються в хімічно активні радикали в камері росту за допомогою мікрохвильової енергії, нитки розжарювання, дугового розряду, зварювального пальника, лазера, електронного променя, тощо. Під час росту матеріали камери витравлюються плазмою та можуть осідати на зростаючий алмаз. Зокрема, CVD-алмаз часто забруднений кремнієм, що походить із силікатних вікон ростової камери або з кремнієвої підкладки [19]. Через це, вікон з кремнезему або уникають, або розташовують їх якомога далі від підкладки. Борвмісні сполуки в камері, навіть за дуже низької кількості, також роблять її непридатною для вирощування чистого алмазу.[16, 18, 20].

Наразі найбільші кристали синтетичного вирощуються методом CVD, та розміри й маса кристалів, які вдається виростити завдяки цьому методу з плином часу продовжують збільшуватись (рис. 1.3) [1].

Алмазні нанокристали діаметром близько 5 нм можна утворити шляхом детонації певних вуглецевих вибухових речовин у металевій камері. Вони називаються «детонаційними наноалмазами», та сам метод отримав назву

«детонаційний синтез». Під час вибуху тиск і температура в камері стають достатньо високими, для прямого фазового переходу вуглецю в камері в алмазну фазу, інколи навіть без застосування металу-розчинника.

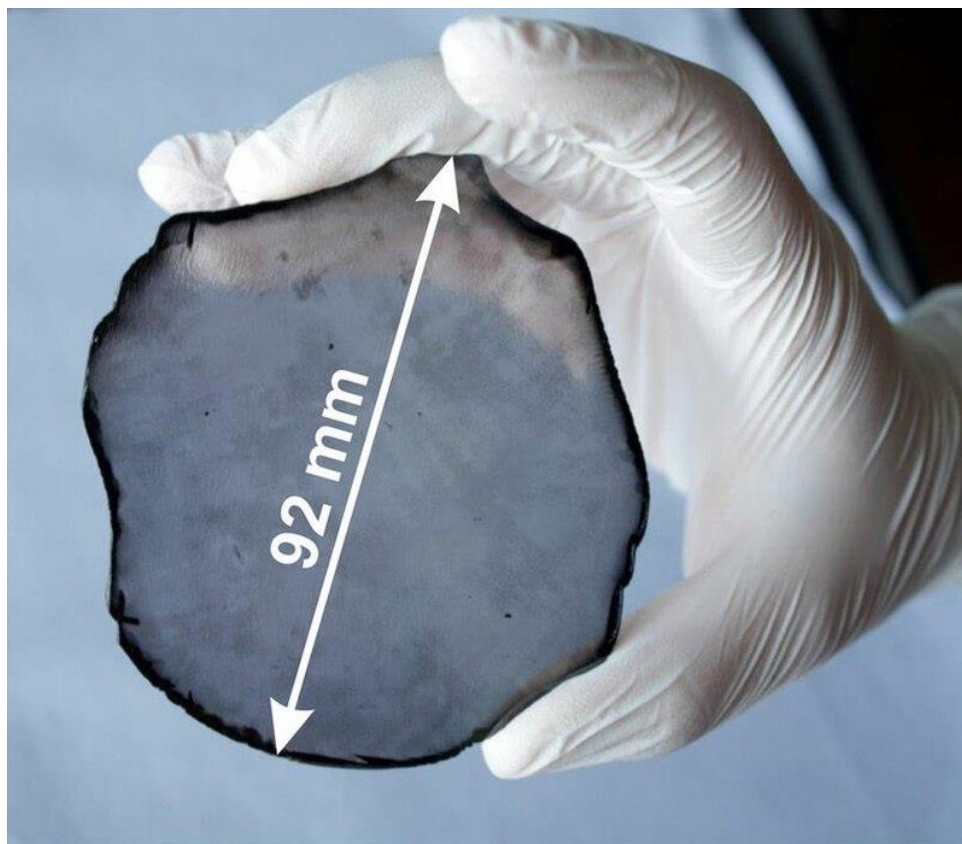


Рисунок 1.2. Зображення однієї з тонких алмазних плівок, вирощених за допомогою методі CVD.

Камеру, що використовують для такого процесу занурюють у воду, завдяки цьому вона швидко охолоджується після вибуху, пригнічуючи перетворення щойно виробленого алмазу в більш стабільний графіт, хоча повного уникнення переходу в процесі досягти доволі складно [21].

В одному з варіацій цього методу в детонаційну камеру поміщають металеву трубку, наповнену графітовим порошком. Вибух нагріває і стискає графіт до ступеня, достатнього для його перетворення в алмаз [22]. В утвореному продукті синтезу завжди багато графіту та інших неалмазних форм вуглецю, і для їх розчинення потрібно тривале кип'ятіння в гарячій азотній кислоті (приблизно 1 день за 250°C) [17]. Відновлений алмазний нанопорошок використовується

переважно для полірування. Він в основному виробляється в Китаї, московії та Білорусі, і почав надходити на ринок в великих кількостях на початку 2000-х років.

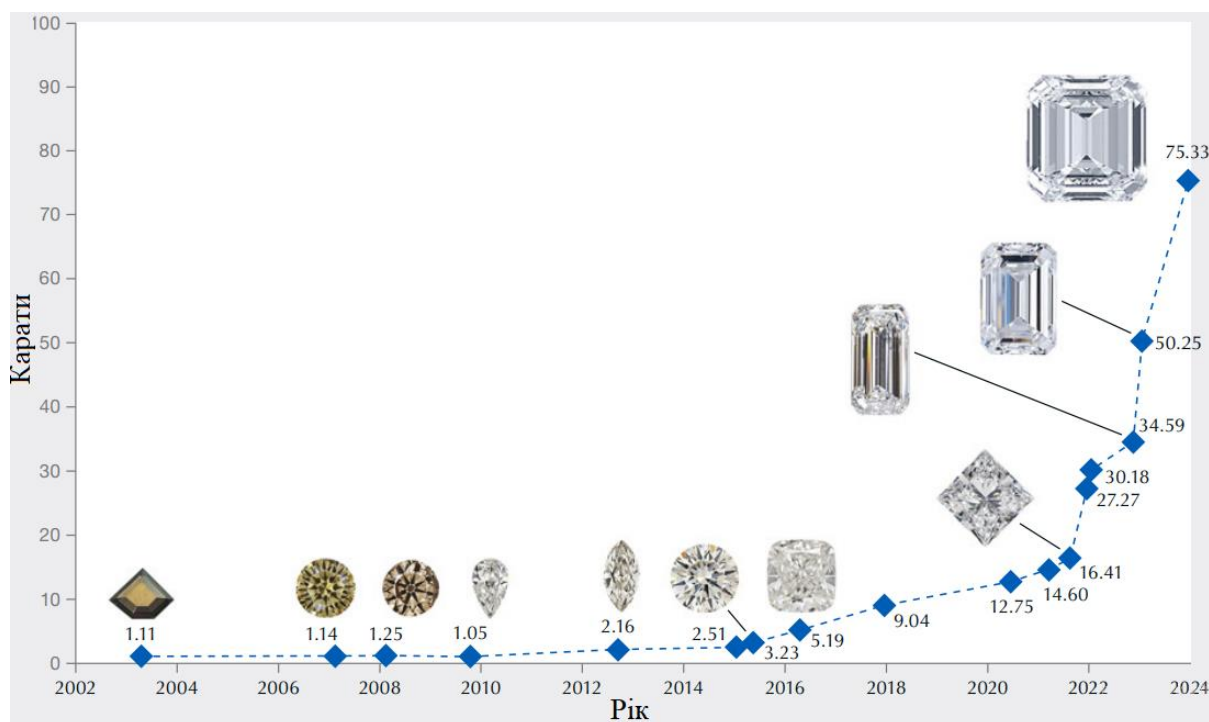


Рисунок 1.3. Зміна розмірів кристалів алмазу, вирощених методом CVD, за останні два десятиліття [1].

Кристали алмазу мікрометричних розмірів можна синтезувати із суспензії графіту в органічній рідині за атмосферного тиску та кімнатної температури за допомогою ультразвукової кавітації. Масова частка алмазу становить близько 10% від початкової маси графіту. Розрахункова вартість алмазу, отриманого цим методом, порівнянна з ціною методу HPHT, але кристалічна досконалість продукту значно гірша для ультразвукового синтезу. Цей метод вимагає відносно простого обладнання та процедур, та про його використання повідомляли дві дослідницькі групи, проте сам метод поки що не має використання в промислових масштабах. Чисельні параметри процесу, такі як підготовка вихідного графітового порошку, вибір потужності ультразвуку, час синтезу та розчинник, не були оптимізовані, залишаючи місце для потенційного підвищення ефективності та зниження вартості ультразвукового синтезу [23].

В 2024 році група вчених оголосила про метод синтезу алмазу, в якому вводять метан та водень в рідкий металевий сплав галію, заліза, нікелю та кремнію

(співвідношення 77,25/11,00/11,00/0,25) при приблизно 1025 °С, що можна використовувати як спосіб кристалізації алмазу за атмосферного тиску. Така кристалізація є процесом без використання затравки, що додатково відрізняє його від звичайних методів синтезу алмазу. Введення метану та водню приводить до утворення алмазного ядра всередині розплаву приблизно через 15 хвилин після початку процесу, та, зрештою, до неперервної алмазної плівки приблизно за 150 хвилин [24].

Одним з найпоширеніших, та найпершим методом промислового синтезу алмазу є метод синтезу та вирощування алмазу за високого тиску та високої температури (НРНТ), які досягаються завдяки апаратам високого тиску (АВТ). Існує чотири основні конструкції пресів, які використовуються для забезпечення тиску та температури, необхідних для виробництва синтетичного алмазу: апарат типу «белт» (пояс), кубічний прес, ковадло з заглибленням і його подальша модифікація АВТ типу «тороїд», та прес із роздільною сферою (БАРС). Існує два способи синтезу алмазу в таких пресах: спонтанна кристалізація, та вирощування алмазу на затравці. Як затравки використовують алмазні зерна, які кладуть в комірку високого тиску в центральній частині преса. Внутрішня частина преса нагрівається до температури вище 1400 °С і плавить метал-розчинник, який також знаходиться в комірці високого тиску. Розплавлений метал розчиняє джерело вуглецю високої чистоти, при цьому відіграючи роль транспорту для цього вуглецю, та потім переносить його до маленьких алмазних зародків та осаджує його на них, утворюючи великий кристал синтетичного алмазу [25].

У оригінальному винаході GE від Трейсі Голла використовується АВТ «белт», у якому верхнє та нижнє ковадла подають тиск на циліндричну внутрішню комірку. Цей внутрішній тиск радіально обмежується поясом із попередньо напружених сталевих кілець (рис. 1.4), звідси і назва АВТ «белт» (пояс, пасок). Ковадла також виступають в ролі електродів, що проводять електричний струм до стиснутої комірки всередині апарату. Одна з варіацій АВТ використовує гідравлічний тиск, а не сталеві паски, щоб обмежити внутрішній тиск. Преси типу

«белт» все ще використовуються сьогодні, але вони побудовані в набагато більшому масштабі, ніж ті, що були в оригінальній конструкції [11].

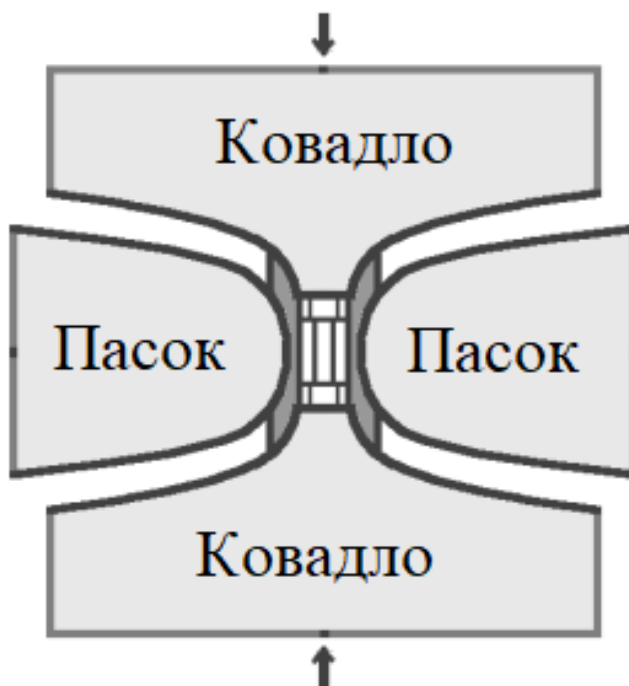


Рисунок 1.4. Схематичне зображення АВТ типу «белт»

Другий тип конструкції преса – кубічний прес. Кубічний прес має шість ковадл або ж пуансонів, які забезпечують тиск одночасно на всі грані кубоподібного об'єму [26]. Першою конструкцією преса з кількома ковадлами був тетраедричний прес, у якому використовувалися чотири ковадла для стиснення об'єму у формі тетраедра [27].

Невдовзі після цього був створений кубічний прес (рис. 1.5), щоб збільшити об'єм, до якого можна прикласти зовнішній тиск. Кубічний прес, зазвичай, менший за розмірами ніж АВТ «белт», проте може швидше досягти потрібного для синтезу алмазу тиску та температури. Однак, комірку високого тиску в кубічних пресах не можна легко збільшити в об'ємі, об'єм під тиском можна збільшити, використовуючи більші ковадла, але це також збільшує величину зусилля, необхідного на ковадлах для досягнення того самого тиску. Альтернативою є зменшення відношення площі поверхні до об'єму стиснутої комірки за допомогою використання більшої кількості ковадл, переходячи до багатокутника вищого

порядку, такого як додекаедр. Однак такий прес був би складним і важким у виготовленні [26].

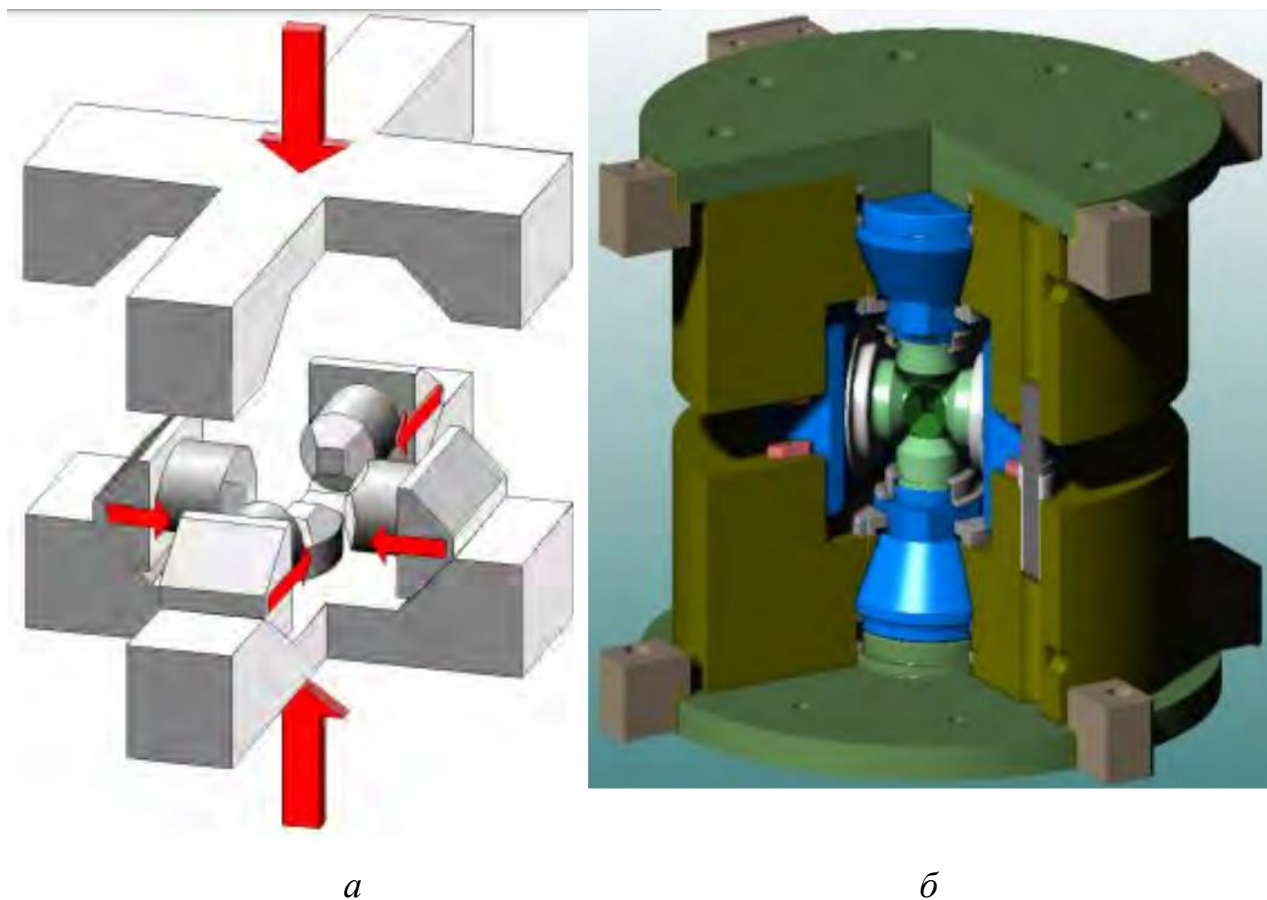


Рисунок 1.5. Схема (а) і макет у розрізі (б) шестипуансонного АВТ [28]

Апарат з роздільною сферою (БАРС) вважається найбільш компактним з усіх пресів для виробництва кристалів алмазу. У центрі пристрою знаходиться керамічна циліндрична «капсула синтезу» розміром близько 2 см³. Комірка поміщається в куб з матеріалу, що передає тиск, наприклад пірофілітної кераміки, який притискається внутрішніми ковадлами з карбіду, наприклад, карбіду вольфраму або твердого сплаву ВК10 (рис. 1.6) [29]. Зовнішня октаедрична порожнина притискається вісьмома сталевими зовнішніми ковадлами. Після монтажу вся збірка замикається в бочці дискового типу діаметром приблизно 1 м. Бочка заповнюється оливою, яка під час нагрівання створює тиск, і тиск оливи передається на центральну камеру. температура в якій створюється коаксіальним графітовим нагрівачем, та вимірюється термопарою.

1.2. Синтез алмазу методом НРНТ

Синтез за високого тиску можна умовно розділити на статичні та динамічні методи. Найпоширенішими є апарати статичного типу, а саме: поршнево-циліндричний та ковадла Бріджмена. Зона тиску преса поршнево-циліндричного типу може вміщувати об'єми в діапазоні 1–1000 см³ за тиску до 1 ГПа [30]. Втім, вони можуть досягати й більшого тиску, а саме до 3 ГПа за умов зменшення об'ємів зони тиску та потребують дуже великих розмірів преса [30].

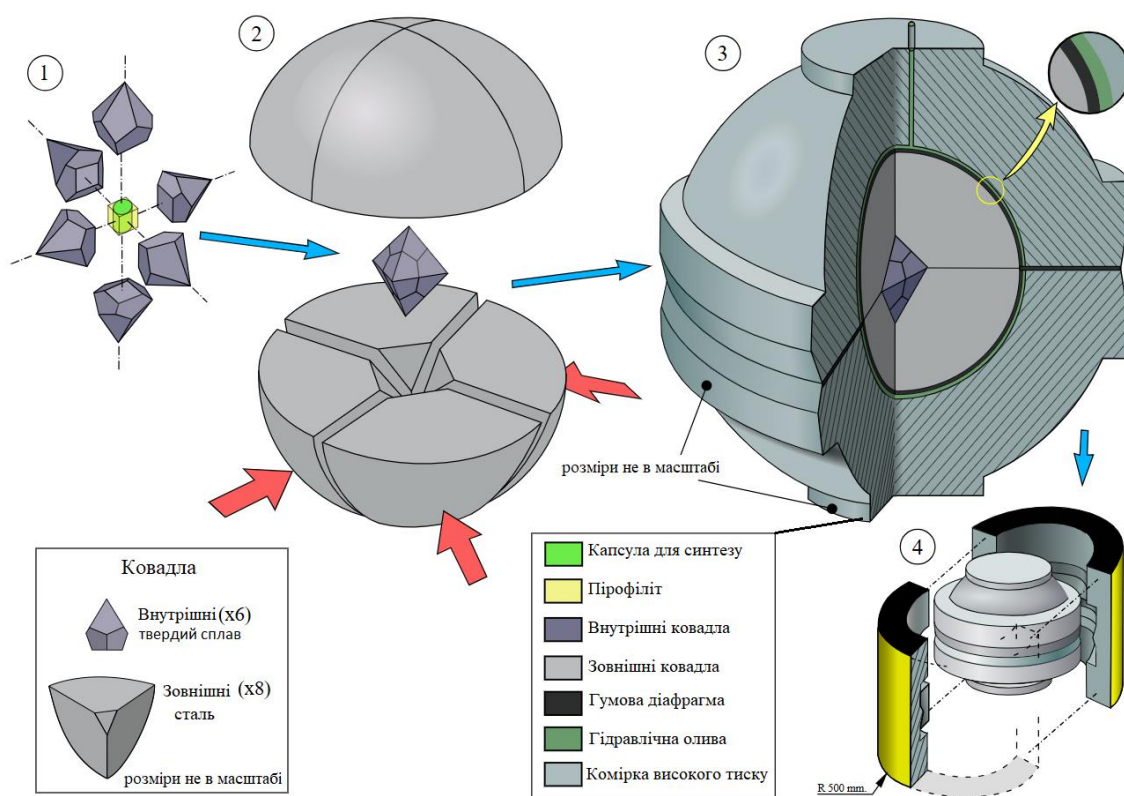


Рисунок 1.6. Схематичне зображення апарату з роздільною сферою.

Ковадла Бріджмена можуть досягати набагато вищого тиску в залежності від типу ковадла: для твродсплавних ковадл можливий максимальний тиск у діапазоні 15–20 ГПа, для SiC-ковадл 20–70 ГПа, а для алмазних ковадл 100–300 ГПа [30]. Були розроблені комерційні АВТ, які включають варіанти конструкцій ковадла Бріджмена, та преси поршнево-циліндричного типу, для синтезу надтвердих матеріалів, що дозволяє досягати тиску понад 5 ГПа з об'ємом ~1 см³ [30]. Найбільш широко використовують АВТ цього класу відомі як стрічкові,

багатоосьові та тороїдні [30]. Ще одним важливим лабораторним інструментом для високого тиску є алмазні ковадла. Вони широко використовуються для дослідницького синтезу за високого тиску та для досліджень різноманітних матеріалів в умовах високих тисків. Ковадла формують комірку, що складається з двох кристалів алмазу ювелірної якості ($\sim 1/3$ карата) з плоскими поверхнями, здатних стискати невеликі зразки на металевій прокладці, що містить невеликий отвір для розміщення зразка. Така комірка може досягати дуже високого тиску, що перевищує 150 ГПа, і може легко нагріватися до температур понад 5000 К за допомогою інфрачервоних лазерів [31].

Альтернативою статистичним методам є динамічні методи, які використовують динамічний тиск, що генерується завдяки ударним хвилям, наприклад, від вибуху, що дозволяє створювати тиск $\sim 100\text{--}1000$ ГПа упродовж короткого часу дії динамічного тиску (наносекунди) [31]. Метод ударних хвиль застосовувався для виробництва матеріалів у об'ємах до $1\text{--}10\text{ см}^3$, за тиску $10\text{--}100$ ГПа [30].

Метод синтезу алмазу в апаратах високого тиску є найпоширенішим методом виготовлення алмазу, або ж алмазних порошоків в великих промислових масштабах. Для переходу графіту в алмаз зазвичай застосовують один або декілька металів-розчинників (непрямий перехід графіт-алмаз), що здатні розчинювати графіт пришвидшуючи та полегшуючи синтез завдяки нівелюванню потреби прямого переходу графіт-алмаз, хоча перехід графіту в алмаз за високого тиску можливий і без металів-розчинників, однак для такого процесу необхідний вищий тиск та температура, в порівнянні з синтезом де наявний розчинник. Одним зі способів досягнення такого переходу є використання апаратів високого тиску, в яких використовують алмазні ковадла в комірці високого тиску для створення високих тисків, достатніх, для прямого переходу графіту в алмаз. Проте, металевий розчинник полегшує цей перехід [32], а саме зменшуючи необхідні для синтезу тиск та температуру (рис. 1.7), створюючи умови для процесу, де розчинений в металі або сплаві вуглець (в фазі графіту) досягає ступеня пересичення, й в подальшому випадає з цього металевого розчину у вигляді кристалів алмазів.

Традиційні металеві розчинники вуглецю в HPHT методі зазвичай складаються зі сплавів, що містять металів на кшталт заліза, нікелю, кобальту, марганцю та хрому, які використовуються фірмами та компаніями з промислового виготовлення кристалів алмазу, до яких входять:

- Element Six, що є дочірньою компанії De Beers, використовують для синтезу алмазу кобальт, марганець, залізо та нікель;
- Huanghe Whirlwind, для синтезу алмазних порошків використовують кобальт, залізо та нікель;

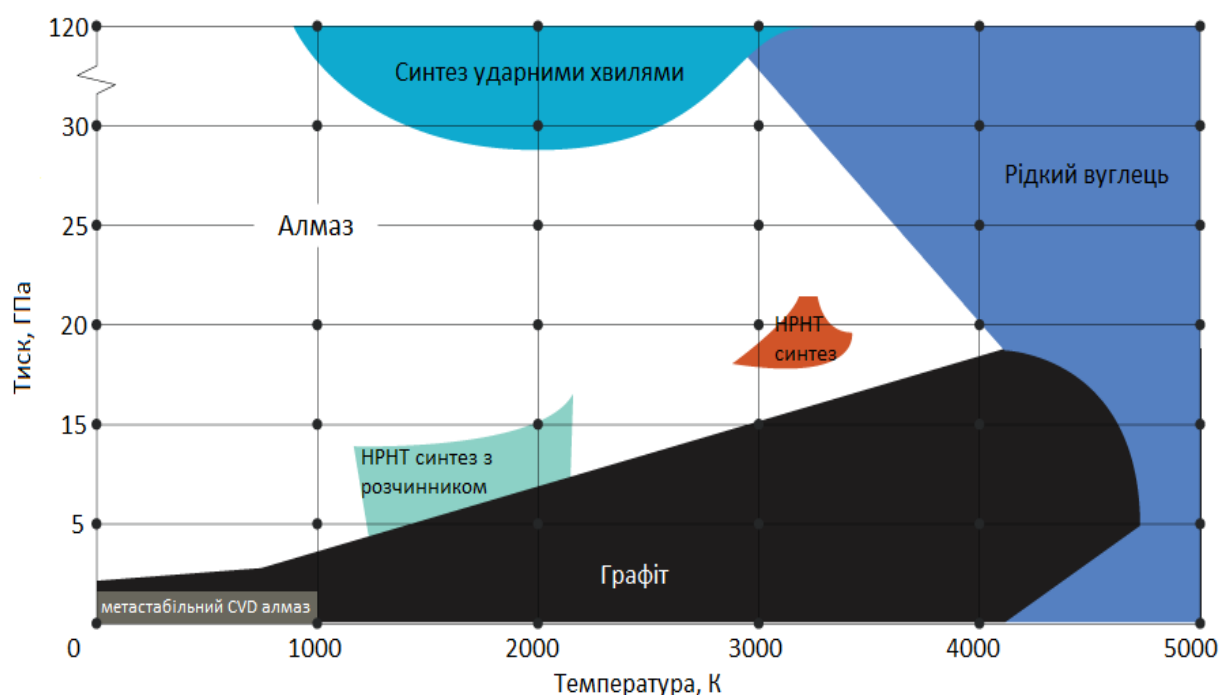


Рисунок 1.7. Сучасна фазова діаграма вуглецю [32]. Лінія рівноваги між алмазом і графітом визначена розрахунками Бермана-Саймона [33].

- ILJIN Diamond, що використовують для синтезу кобальт та нікель;
- ChampionX, для синтезу використовується кобальт та нікель;
- Henan Yalong Diamond, для синтезу алмазних порошків використовують кобальт, залізо та нікель;
- EcoDiamond, для вирощування монокристалів алмазу методом HPHT використовуються метали групи заліза.

- Alkor-D Ltd, спонтанний синтез з використанням заліза, кобальту, нікелю, та вірогідними добавками до сплаву-розчинника алюмінію та бору задля нейтралізації включень нітрогену в ґратці та створення безбарвних кристалів.
- Sumitomo Electric Industries, вирощування монокристалів алмазу методом НРНТ, як розчинник використовуються нікель, та сплав залізо-кобальт.

В минулому, до цього списку можна було б також додати дослідний завод Інституту надтвердих матеріалів НАН України. На відміну від вищевказаних компаній, які переважно для синтезу алмазів методом НРНТ використовують кобальт нікель та залізо, цей завод використовував нікель та марганець як каталізатор в реакції переходу графіту в алмаз, масово виготовляючи та розповсюджуючи стандартизовані алмазні порошки. Одна з головних причин використання вище вказаних розчинників полягає в відносно низьких початкових умовах для запуску процесу перекристалізації графіту в алмаз (табл. 1.1) [34].

Таблиця 1.1. Мінімальні умови для початку перекристалізації графіту для різних систем росту.

Система росту	Тиск, ГПа	Температура, °C
Fe-Co-C	4,7	1230
Ni-Mn-C	4,7	1230
Fe-Ni-C	5,7	1230
Mg-Zn-C	7,7	1360
Fe-Al-C	5,7	1600

З огляду на вказані розчинники, які наразі використовуються для одержання алмазних порошків в промислових масштабах, слід зазначити, що під час нагрівання таких алмазних порошків вище 700°C зерна алмазу різко втрачають свої фізико-механічні властивості через наявні включення металу, або металів-розчинників, які залишаються всередині частинок порошку навіть після хімічної очистки, що спричиняють перекристалізацію алмазу в графіт за атмосферного тиску. Використання нетрадиційних розчинників вуглецю дозволяє підвищити

ефективність синтезу та покращити властивості алмазу [34]. У 1975 р. співробітниками ІНМ АН УРСР було розроблено спосіб синтезу алмазу з використанням сплаву $MgZn$ як розчинника [35]. Цей спосіб дозволяє отримати кристали з напівпровідниковими властивостями [34]. Такі властивості монокристал алмазу набуває завдяки бору, що присутній у графіті як неконтрольована домішка, і в разі входження в ґратку алмазу як домішка заміщення утворює акцепторні центри провідності у тому випадку, коли число атомів бору перевищує число атомів нітрогену у вузлах алмазної ґратки. У зазначеному способі синтезу [35] це досягається за рахунок того, що Mg в умовах синтезу зв'язує азот (утворює нітрид магнію), тоді як під час кристалізації алмазу в системі $Ni-Mn-C$, яка використовується для промислового синтезу, кількість домішкового азоту в алмазі значно перевищує кількість домішкового бору.

У низці робіт із синтезу алмазу у системі $Ni-Mn-C$ отримання провідності синтезованими кристалами досягається з допомогою додаткового введення бору в шихту [36–38]. Це приводить до збільшення загальної кількості домішок у синтезованих кристалах, зміни їхньої морфології та фізико-механічних властивостей.

В наш час цілеспрямоване формування домішкового складу синтезованих монокристалів алмазу відбувається під час вирощування великих монокристалів алмазу методом температурного градієнта на затравках. Такі роботи проводяться у дослідницьких центрах провідних фірм ПАР (ElementSix), США (GeneralElectric), Японії (SumiDia). В Україні провідним науковим центром у цій галузі є Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України. У працях вчених інституту значну увагу приділяється також вивченню факторів, що впливають на процес кристалізації алмазу в різних ростових системах [39], дослідженню електрофізичних [40] та оптичних [41] властивостей отриманих алмазних кристалів, розробці методів очищення синтезованих алмазних порошків [42], модифікації їх поверхні [43], спіканню алмазних полікристалів з алмазних порошків в умовах високого тиску [44], дослідженню структури полікристалічних композиційних матеріалів на основі алмазу [45]. Так дослідження [46–48],

проведені співробітниками інституту спільно з вченими Інституту загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України показують перспективність алмазних електродів, спечених із легованих бором алмазних порошків для вирішення різних завдань електрохімії, особливо очищення стічних вод від органічних домішок.

Було показано, що монокристали алмазу, синтезовані в системі Mg-Zn-C , подібні до кристалів природного алмазу за габітусом і характером пропускання світла у видимому діапазоні, а також мають напівпровідникові властивості [49]. Питомий опір алмазного порошку, синтезованого в системі Mg-Zn-C без додаткового введення бору в шихту, становить близько 10^6 Ом·см [50]. Це обумовлено входженням у ґратку алмазу домішки бору, який присутній як природна домішка в графіті, що був використаний для синтезу. Опір полікристалів, спечених із цього порошку в апараті високого тиску, на 2–3 порядки менше опору вихідного порошку за рахунок утворення сітки провідності з неалмазного вуглецю, сформованої в результаті перетворень у структурі поверхні алмазних частинок в процесі спікання [50]. Внаслідок введення бору в кількості 0,33–0,99% (ат.) у реакційну суміш для синтезу опір отриманого алмазного порошку зменшується на 5 порядків [51]. Спіканням за високого тиску порошку, синтезованого в системі Mg-Zn-C , вдалося досягти твердості спеченого полікристала на рівні твердості монокристалів природного алмазу (74 ГПа за Кнупом за навантаження на індентор 10 Н) [52].

Окрім основного поділу НРНТ синтезу на прямий та непрямий перехід графіту в алмаз, непрямий перехід також поділяється на кристалізацію на затравці та без затравки. Спосіб кристалізації алмазу без затравки називають спонтанною кристалізацією частинок алмазного порошку, в якій ріст кристалів відбувається на випадкових тугоплавких частинках речовини що можуть міститись в розчині метал-графіт, або ж кристалізація починається на межах розділу фаз. Розмір частинок, що утворились в результаті спонтанної кристалізації, зазвичай не перевищує 1мм. Кристалізацію на затравці називають також вирощуванням на затравці, що на відміну від методу спонтанної кристалізації використовує кристали

алмазу, або подібну до алмазної ґратки структуру як каталізатор для кристалізації або вирощування алмазних кристалів на її поверхні, які під час контакту повторюють кристалічну структуру затравки. Кристалізація на затравці також поділяється на вирощування монокристалів та синтез порошків. В першому випадку в комірці високого тиску створюється градієнт температур, направлений до однієї або декількох великих затравок в кінці робочого об'єму, змушуючи вуглець в розплаві кристалізуватись на їхній поверхні, повторюючи їхню структуру, таким чином вирощуючи один або декілька великих (більше 1мм) алмазних монокристалів. В другому випадку застосовується багато маленьких за розмірами затравок, які поміщають в робочий об'єм, та які сприяють кристалізації вуглецю в розплаві, виступаючи центрами його кристалізації, в результаті утворюючи в комірці високого тиску безліч алмазних частинок розмірами до 1 мм [53].

Використання НРНТ алмазів залежить від типу та розміру кристалів. Наприклад, крупні НРНТ монокристали, вирощені на затравці, можуть використовуватись як ювелірні вироби, а також в низці сфер на кшталт медицини, військової та аерокосмічної промисловості, в науково-дослідних центрах, в процесах прискорення частинок, лазерних установках, аналітичних приладах. Наприклад, такі кристали можуть бути використані як УФ та ІЧ вікна, компоненти лазерної оптики, лінзи для гіротронів, монохроматорів та фокусувального рентгенівського обладнання, датчики та реєстратори частинок, тощо. На відміну від великих монокристалів, вирощених на затравці, кристали, отримані методом спонтанної кристалізації, які менше за 1 мм класифікують як алмазні порошки, які зазвичай використовують як абразивний матеріал та як елемент алмазного/алмазовмісного інструмента [53].

Одним зі способів застосування такого алмазного порошку в інструментах є використання кристалів мікрометрового розміру, що знаходяться всередині металевої матриці, або ж просочені металом, та сформовані в елемент різального або ж бурового інструмента за високого тиску та високої температури, оскільки за атмосферного тиску під час нагрівання алмаз графітізується. У промисловості такі

елементи зазвичай називають алмазними пластинами або ж алмазними полікристалами (PCD). Інструменти з PCD-наконечниками широко застосовують в гірничодобувних і різальних галузях. Упродовж останніх п'ятнадцяти років проводилася робота з покриття металевих інструментів CVD-алмазом, й хоча ця праця є перспективною, вона суттєво не замінила традиційні інструменти з PCD [54].

1.2.1. Спікання алмазних полікристалів

Відомо, що за певного тиску та температури можна спричинити пластичну деформацію алмазу. Наприклад, в праці [55] в середовищі інертного газу за температури 1800°C була зафіксована пластична деформація алмазу під час випробовування триточковим навантаженням. В умовах земної мантії на глибині, де кристали алмазу формуються природним чином, також можлива їх пластична деформація за тисків близько 4 ГПа та температури близько 1200°C та за тривалого впливу цих умов [56]. Цей процес можна пришвидшити завдяки підвищенню тиску та температури, які діють на алмаз, що можливо досягти в апаратах високого тиску [56]. Можливість пластичної деформації алмазу за високого тиску та температури використовують для з'єднання кристалів алмазних порошків в один великий виріб з пористістю матеріалу, значно меншою за насипну пористість алмазного порошку ($\sim 50\%$). Такі вироби називають алмазними полікристалами (PCD), алмазними композитами або ж алмазними пластинами та використовують як елемент інструментів для буріння, різання, свердління, тощо. Варто зазначити, що хоча процес спікання алмазних полікристалів й нагадує технологію спікання в порошковій металургії, в порівнянні зі спіканням порошків металів, яке відбувається за температури, близької до температури плавлення металів, що входять в склад виробу ($70\text{-}90\%$ від $T_{\text{пл}}$), формування PCD відбувається за температур значно нижчих за температуру плавлення вуглецю, тому модель взаємодії двох крапель, яку використовують в порошковій металургії, неможливо використовувати під час спікання алмазних композитів, що формуються саме

завдяки пластичній деформації та, як наслідок, взаємному продавлюванню частинок алмазного порошку, які містяться в вихідній шихті. Наприклад, в праці [56] було проведено експерименти з деформації різноманітних алмазних кристалів зі встановленням ступеню їх деформації за тисків 5,1 ГПа та 7,3 ГПа за температур 1800 та 1700°C відповідно, що становить 40% та 38% від температури плавлення, навіть не наближаючись до половини $T_{пл}$ алмазу, що вказує на деяку відмінність від традиційного розуміння спікання методами порошкової металургії.

1.3. Алмазний інструмент

Більшість промислових застосувань синтетичного алмазу з давніх часів пов'язана з їх твердістю, ця властивість робить алмаз ідеальним матеріалом для верстатів і різальних інструментів. Завдяки тому, що алмаз є найтвердішим відомим природним матеріалом, його кристали можна використовувати для полірування, ограновування або стирання будь-якого матеріалу, навіть для обробки інших алмазних кристалів. Загальні промислові застосування цієї здатності включають свердла та пилки з алмазним наконечником, застосування кристала алмазу як абразиву в лезах кутової шліфувальної машини (рис. 1.8), а також використання алмазного порошку як абразиву [57].

Застосування як абразиву є найбільш розповсюдженим промисловим застосуванням синтетичного алмазу. У той час як природний алмаз також використовується для цих цілей, синтетичний алмаз НРНТ більш популярний, загалом через кращу відтворюваність його механічних властивостей. Алмаз не підходить для обробки металів групи заліза на високих швидкостях, оскільки вуглець розчиняється в них за високих температур, створених високошвидкісною обробкою, що призводить до значного збільшення зносу алмазних інструментів порівняно з альтернативами [58].

Алмазні композити, сформовані лише з алмазних порошків без додаткових матеріалів в шихті, нечасто використовують як інструменти, та зазвичай створюють для лабораторних досліджень властивостей порошку та витривалості

інструменту, що з нього сформувався. Зазвичай, алмазні полікристали, що широко використовуються, спікають з матеріалом (переважно з одним або декількома металами), який просочує весь виріб, водночас виконуючи роль матеріалу, що сприяє ущільненню на етапі спікання композита, та в подальшому покращує з'єднання між кристалами під час роботи інструменту.

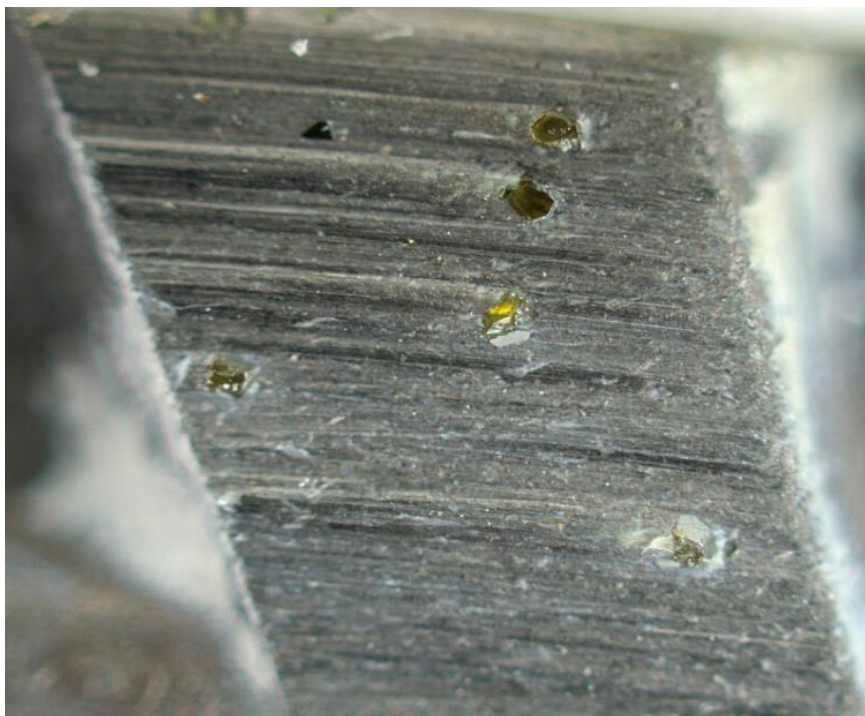


Рисунок 1.8. Кристали алмазу в лезі інструменту кутової шліфувальної машини [57]

Ці метали зазвичай додають в шихту в вигляді порошку, який перемішують з алмазним, допоки вони рівномірно не розподіляться в комірці, або ж матеріал напилюють на поверхню алмазного порошку, уникаючи необхідності рівномірного перемішування, часто забезпечуючи краще з'єднання між алмазними частинками та зв'язкою до та після спікання композита [59].

Ще одним способом формування алмазних композитів є впаювання алмазного порошку в поверхню твердосплавної пластини, або ж в рівчачки, попередньо утворені в твердосплавній матриці, створюючи двошарові алмазно-твердосплавні пластини (рис. 1.9 (а)), де речовиною зв'язки між двома фазами є кобальт, що входить до складу твердого сплаву [60].

PCD-інструмент з прожилками – це ще один тип PCD-інструменту. Він виготовляється шляхом попереднього укладання алмазного порошку в рівчачки, попередньо сформовані в твердосплавній основі, з подальшим спіканням алмазного порошку та фінальним припаюванням прожилкової PCD-заготовки до хвостовика інструменту (рис. 1.9 (б)). Прожилкові PCD-інструменти дорожчі та сучасніші, ніж впаяні алмазно-твердосплавні пластини [60].

Висока твердість, міцність та корозійна стійкість алмазу роблять його гарним матеріалом в створенні компонентів, стійких до руйнування внаслідок абразивного, ерозійного або адгезійного зношування, та компонентів які також повинні бути стійкі до корозії через особливості середовища, в якому вони часто перебувають. Наприклад, застосування алмазу в бурових долотах, підшипниках та механічних ущільненнях, часто відбувається в нафтогазовій, гірничодобувній та будівельній галузях промисловості [61].

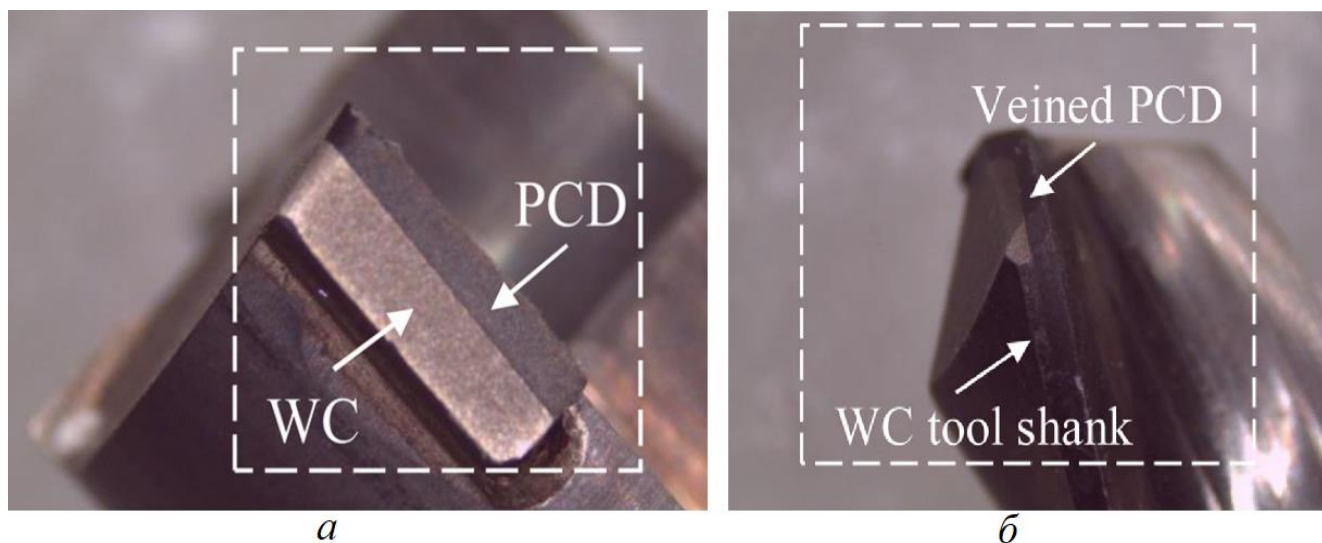


Рисунок 1.9. Зовнішній вигляд пластини алмаз-твердий сплав (а), та наконечника свердла з прожилками, з PCD на твердому сплаві (б). [60]

Бурові алмазні долота (рис. 1.10) мають PCD різальні елементи на робочій поверхні долота, які роблять їх міцними та ефективними під час різання твердих та абразивних матеріалів, на кшталт сланцю, вапняку, граніту, пісковика, тощо. Долота з PCD відомі тим, що зберігають гостроту протягом тривалого часу, що зменшує потребу в частій заміні самого долота та знижує експлуатаційні витрати.

Вони особливо ефективні в застосуваннях, де є потреба в високошвидкісному бурінні та точності. Незважаючи на вищу початкову вартість, бурові долота з PCD часто забезпечують кращу загальну вартість завдяки тривалому терміну служби та перевагам перед традиційними долотами в складних умовах буріння [62].



Рисунок 1.10. Приклади вигляду бурових PCD доліт.

В праці [61] було проведене порівняння буріння граніту, з застосуванням традиційних доліт з твердим сплавом, та доліт з PCD вставками. У випробуваннях долота PCD продемонстрували значно менший знос, що становив лише 1/3 від величини зносу твердосплавних доліт, та вищу швидкість проникнення в породу, що приводить до збільшення терміну служби долота та зниження витрат на буріння.

У геотермальній свердловині (Суматра) звичайні долота з твердосплавними вставками зазвичай досягають глибини 200–250 м за одне долото, що втричі менше за долота з PCD конічним алмазним елементом, які досягають глибини 600 м за один спуск, з швидкістю спуску вищою на 30-35%, меншою кількістю таких спусків та кращою стабільністю обертання долота [63]. Перспективним є використання доліт з алмазно-твердосплавними пластинами, в яких різці PCD забезпечують стійкість до стирання долота завдяки алмазним «столам», щоправда, застосування таких доліт обмежує швидкість обертання долота через ризик графітизації алмазу, оскільки кобальт, що є зв'язкою між твердим сплавом та алмазним шаром, обмежує термостійкість та ударостійкість вставок, що часто

робить їх менш придатними для використання в дуже твердих або чутливих до кобальту середовищах [64].

1.3.1. Методи вдосконалення алмазного інструмента

Перспективним напрямком у розвитку композиційних матеріалів на основі алмазу є формування на поверхні алмазних зерен покриттів з карбідоутворюючих елементів, які можуть під час подальшого спікання під дією високих тисків та температур утворювати стійкі сполуки з атомами карбону, що має підвищувати термостабільність та ступінь зв'язку між алмазними зернами.

В праці [65] (Денг та ін.) були проведені випробування на ковзання в навколишньому середовищі за температур 20, 400, 600 та 700 °C (рис. 1.11(a)). Результати показали, що коефіцієнт тертя зменшувався зі збільшенням температури через графітизацію алмазу [66]. За температури вище 400 °C на поверхні алмазу був виявлений кисень, завдяки окисненню матеріалу зв'язки (кобальту). Крім того, на зношених ділянках внаслідок екструзії розм'якшених зв'язувальних матеріалів були виявлені термічні тріщини, щільність яких збільшувалася зі збільшенням температури навколишнього середовища.

Таблиця 1.2. Ентальпії утворення карбідів.

-ΔH° (298 K), кДж/моль									
I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII		
Li ₂ C ₂	Be ₂ C 117,6	B ₄ C 46,4	C	N	O				
Na ₂ C ₂	MgC ₂ 50,5	Al ₄ C ₃ 209	SiC 66,8	P	S				
K ₂ C ₂	CaC ₂ 58,9	Sc	TiC 183,5	VC _{0,88} 101,6	Cr ₃ C ₂ 109,5	Mn ₇ C ₃ 108,6	Fe ₃ C 25,0	Co ₂ C	Ni ₃ C
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se				

					96,9				
	SrC ₂ 84,4	Y	ZrC 201,4	NbC 137,9	Mo ₂ C 45,9	Tc	Ru	Rh	Pd
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te				
	BaC ₂ 73,7	La	HfC 218,3	TaC 143,2	WC 38,0	Re	Os	Ir	Pt
Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po				

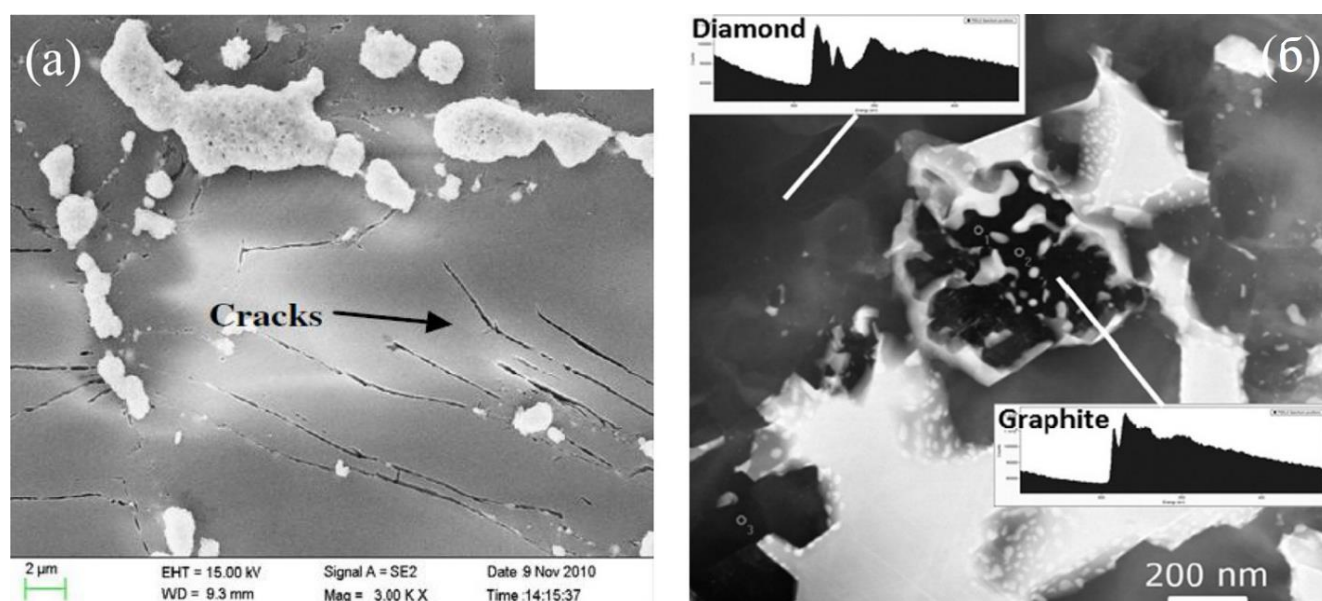


Рисунок 1.11. Термічна деградація PCD, результати Денга та ін. [68] (а), результати Вестраадта [69] (б).

В подальшому, в праці [67] досліджували термостабільність PCD-матеріалів, використовуючи PCD композити, виготовлені з різними зв'язувальними матеріалами (Co + WC, TiCN, TiB₂) за підвищеної температури (до 800 °C). Згідно результатів, коефіцієнти тертя збільшувалися, коли температура перевищувала 400 °C, що відрізнялося від результатів, отриманих в попередніх дослідженнях Денга [68], оскільки твердість поверхні PCD зменшувалася зі збільшенням температури навколишнього середовища, що призводило до збільшення сили тертя на поверхнях ковзання. Порівняно з комерційними матеріалами PCD, які використовують кобальт як зв'язувальний матеріал, PCD з використанням TiCN та

TiB₂ як зв'язувальних матеріалів мав кращу термостійкість, і це було доведено меншою кількістю графіту, що утворювався за вищої температури навколишнього середовища.

Вестраадт та ін. [69] фрезерували поверхню PCD за різних температур навколишнього середовища (до 800 °C) і дійшли висновку, що утворення термічних тріщин було результатом фізико-хімічних процесів (рис. 1.11(б)). Тріщини, подібні до сітки, на поверхні були спричинені діючим напруженням, а також екструзією зв'язувального матеріалу, що було подібним до висновків, зроблених Денгом та ін., тоді як внутрішні тріщини в структурі PCD були результатом внутрішнього напруження, спричиненого об'ємним розширенням матеріалу, а саме кобальту та його теплового розширення, й графіту, що виникав внаслідок графітизації алмазу.

Ще одним способом покращення властивостей алмазних полікристалів є зміна зернового складу вихідного порошку, з однієї зернистості, до суміші з декількох зернистостей, та навіть до переходу з класифікованого за розміром одноманітного порошку до несортованого продукту синтезу, який складається з частинок різного розміру. В праці [70] було досліджено зразки (табл. 1.3) що складались з алмазного порошку з розміром частинок менше 40 мкм (№1-2), несортованого продукту синтезу (№ 9-12), сумішей порошків зернистостей 40–мкм та 100+мкм (№ 3-4), й суміші алмазного порошку з оксидом вольфраму (№ 5-8). Отримані в праці результати показали, що полікристали, сформовані з несортованого продукту синтезу, мають більшу твердість та зносостійкість, порівняно з рештою композитів.

Таблиця 1.3. Температура спікання, фізико-механічні властивості та зносостійкість зразків полікристалів алмазу діаметром 7 мм та висотою 1 мм [70].

№	Склад вихідної суміші	Температура спікання, °C	ρ , г/см ³	H_K , ГПа	$I \cdot 10^5$, г/м
1	Алмаз: < 40 мкм	2000	3,46	47,0	3,150
2	Алмаз: < 40 мкм	1840	3,44	47,6	4,718

3	Алмаз: < 40 мкм + > 100 мкм	1840	3,43	40,8	0,955
4	Алмаз: < 40 мкм + > 100 мкм	1750	3,44	46,7	0,808
5	Алмаз – WO ₃	1850	4,48	43,0	6,041
6	Алмаз – WO ₃	1850	4,48	42,0	3,585
7	Алмаз – WO ₃	2000	4,35	41,0	5,626
8	Алмаз – WO ₃	1850	4,49	45,0	16,577
9	Алмаз – продукт синтезу	1785	3,39	66,0	0,210
10	Алмаз – продукт синтезу	1710	3,23	27,0	1,718
11	Алмаз – продукт синтезу	1779	3,35	65,0	0,397
12	Алмаз – продукт синтезу	1779	3,40	60,0	0,092

Таким чином, на термічну деградацію полікристалічної структури в інструментах PCD впливає розмір алмазних зерен, система росту алмазних порошків та зв'язувальні матеріали композита. Метою дисертаційного дослідження було встановлення закономірностей впливу титанового покриття поверхні частинок алмазних порошків на формування структури та фізико-механічних властивостей алмазних композитів, спечених за високих тисків.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Методика експериментів за високих тисків та температур

Одним зі способів досягнення високих температур і тисків в ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України є апарати високого тиску (АВТ), з назвою «ковадла з заглибленням». Ці установки поєднують конструктивну простоту плоских ковадл Бріджмена та великий об'єм робочої зони, в якій утворюється високий тиск. Особливістю таких ковадл є центральна частина самого ковадла, а саме чашоподібні торцеві заглиблення, що відрізняє їх від звичайних ковадл Бріджмена.

Зазвичай в твердосплавній матриці створюється одне або два такі заглиблення, таким чином що вони нагадують тор (рис. 2.1. (а)), тому через форму такі АВТ отримали усталену назву «тороїд». Ці заглиблення сприяють створенню стабільного тиску всередині робочої зони близько 8–10 ГПа [71]. Один з таких апаратів застосовувався в цій праці для створення високих тисків та температур.

Всі експерименти, де застосовувались високі тиски та висока температура, було проведено на блок-матрицях з діаметром заглиблення в твердосплавній центральній частині 20 мм. Зразок в комірці під тиском нагрівався до необхідної температури, а потім охолоджувався за вимкненого живлення за рахунок відведення тепла твердосплавними елементами камери високого тиску.

За умов високого тиску та температури задля формування композитів, важливими є умови підготовки до процесу їхнього спікання. Для цього апарати високого тиску повинні створювати високі тиски до 8 ГПа, забезпечувати низькі градієнти за тиском та температурою в комірці високого тиску та легкість в обслуговуванні, завдяки чому можна робити велику кількість експериментів, в температурному інтервалі від кімнатної температури до 2000°C.

На рисунку 2.1 (б) зображено схематичне спорядження комірки високого тиску в АВТ типу «тороїд», яка споряджена для спікання зразків за високого тиску та температури. Вона складається з:

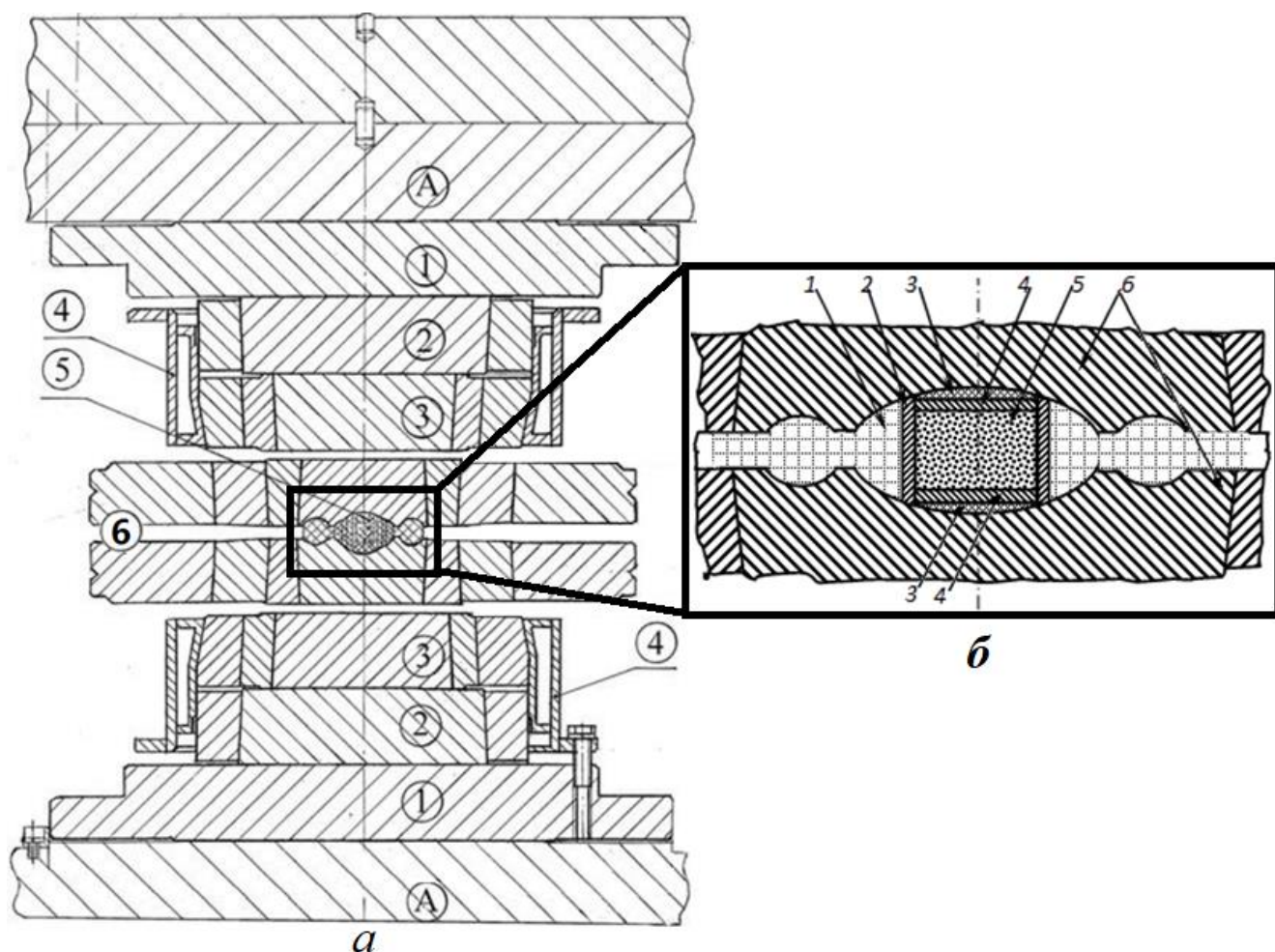


Рисунок 2.1. Схематичне зображення АВТ типу «тороїд» (а): А,1 – плити пресової установки; 2 – підкладні плити; 3 – опорні плити; 4 – направляючі та фіксуючі обойми для опорних плит; 5 – комірка високого тиску, в спорядженні з контейнером для спікання/перекристалізації алмазу; 6 – блок-матриці; та Схема спорядження комірки високого тиску в АВТ типу «тороїд» (б).

1. Матеріал контейнера, тверде середовище, що оточує робочий об'єм внутрішньої частини комірки, зазвичай це травертин, чи Алгецький або ж «літографський» камінь;
2. Графітовий циліндр, що є нагрівачем робочого об'єму, завдяки пропусканню струму крізь нього;
3. Пірофілітові диски, що знаходяться зверху та знизу робочого об'єму, завдяки яким відбувається теплоізоляція та запобігання проходженню електричного

струму крізь матеріал контейнера, що дозволяє струму йти лише крізь графітові нагрівачі;

4. Графітові диски, які знаходяться між пірофілітовими дисками та робочим об'ємом, та забезпечують його додаткове нагрівання;
5. Робочий об'єм комірки, в якому розміщують досліджувані зразки, що зазвичай заповнюється матеріалом для спікання композитів, або ж перекристалізації графіту в алмазу (за умов відсутності циліндричного нагрівача (2));
6. Співвісно розташовані верхня і нижня твердосплавні матриці з заглибленнями, які скріплені блоками сталевих кілець та створюють комірку високого тиску.

На поверхнях матриць, які спрямовані одна до одної, наявні концентрично розташовані зони – центральні області, заповнені твердим середовищем, а також кільцеві канали поза цими областями, призначені для додаткового розміщення твердого середовища. Під час зближення матриць ці заглиблення утворюють спільну поверхню, яка також заповнена твердим середовищем.

У процесі зближення матриць під дією зусилля преса у твердому середовищі, розташованому між центральними зонами матриць, створюється тиск p_1 . Водночас у твердому середовищі, укладеному в порожнині, утвореній кільцевими канавками, створюється тиск p_2 , який протидіє «витіканню» речовини з заглиблення з тиском p_1 . Така взаємодія дозволяє збільшити величину ходу зближення матриць, завдяки чому досягається вищий рівень тиску в центральній зоні контакту твердого середовища з матрицями.

Після створення тиску в комірці, на дві протилежні плити пресової установки (рис. 2.1 (а), елемент 1) подається електрична напруга, що викликає протікання струму нагрівання крізь елементи установки (1, 2, 3, 6 та 5 на рисунку 2.1 (а)). Для проходження електричного струму саме крізь робочий об'єм комірки високого тиску верхню плиту пресової установки електрично ізолюють від верхньої частини (ізоляція між елементами (1) та (А) рисунку 2.1 (а)).

Значення тиску в елементі 1 рисунку 2.1 (б), що зазвичай виготовляють з травертину, чи Алгецького або ж «літографського» каменю, в значній мірі залежить від пластичних та пружних властивостей матеріалів, з яких виготовляють деталі,

що складають спорядження комірки високого тиску (2–4, рис. 2.1 (б)), а також від об'єму та розташування цих деталей. При зміні цих матеріалів, чи їх розташування необхідно повторне визначення тиску в робочому об'ємі в кожному, відмінному від інших, варіанті спорядження комірки високого тиску. Такі дослідження можуть бути експериментальні – безпосереднє градування комірки, шляхом дослідження фазових перетворень матеріалів, що змінюють свою кристалічну будову за різних тисків (наприклад, вісмут, PbSe, тощо), або ж теоретичні, якщо зміни в спорядженні були незначними, завдяки моделюванню можна оцінити можливу зміну тиску всередині робочого об'єму.

Під час нагрівання АВТ у навантаженому стані до високих температур спостерігається зміна тиску в робочому об'ємі. Збільшення тиску, зумовлене тепловим розширенням матеріалу шихти, і навпаки, зменшення тиску відбувається через фазові перетворення в матеріалі, що передає тиск, витікання газів із зони високого тиску та перекристалізації графіту в алмаз. Величина збільшення тиску залежить від його початкового значення, наприклад, за тиску 4,56 ГПа та температури 1250°C збільшення становило 39% від початкового значення [72]. За вищих початкових тисків вплив теплового розширення на збільшення тиску зменшується. Розрахунки на основі задачі термопружності показали, що за початкового тиску близько 4,0 ГПа та температури 1500 °C збільшення тиску становить 2,2 ГПа в центрі робочої зони та 1,9 ГПа поблизу межі розділу матеріалу робочого об'єму та нагрівача [72].

2.2. Вимірювання тиску та температури в АВТ

Проведення експериментальних досліджень, пов'язаних із створенням високих температур в АВТ у навантаженому стані, обов'язково супроводжується вимірюванням або оцінкою температурних параметрів у кожному окремому досліді.

Найбільш доступним і розповсюдженим методом оцінки температури в робочому об'ємі є її непряме визначення за електричною потужністю струму, що

протікає через нагрівальний елемент комірки (рис 2.1 (б), 2). Цей підхід обґрунтовується на фактично встановленій залежності між потужністю електричного струму та температурою для конкретної конфігурації експериментального обладнання.

Цей підхід базується на фактично встановленій залежності між потужністю електричного струму та температурою для конкретної конфігурації експериментального обладнання. До прямих методів вимірювання температури в АВТ належить термопарний метод, заснований на застосуванні ефекту Зеєбека. У цьому випадку до робочої зони АВТ вводяться два електроди, при цьому робочий спай термопари розташовується в робочому об'ємі комірки (рис.2.1 (б), 5).

Варто зазначити, що точність та стабільність показників термопари під час синтезу надтвердих матеріалів (НТМ) можуть суттєво змінюватися під впливом багатьох факторів, на кшталт: високого тиску, пластичної деформації електродів («закусування» або ж «обрив» термопари), наявності хімічних домішок, а також електричне шунтування термоелектродів завдяки взаємодії з навколишнім середовищем. Найсуттєвіший вплив на показники термопари має високий тиск.

Водночас для кожного типу термопари характерне фіксування значення впливу тиску, що дає змогу отримати його під час проведення вимірювань. З метою забезпечення достовірності температурних вимірювань в АВТ необхідно дотримуватися ряду технічних вимог: гарантувати надійну електроізоляцію термоелектродів і робочого спаю від струмопровідних елементів установки та компонентів суміші в робочому об'ємі комірки; забезпечити структурну цілісність термоелектродів як на етапі створення високого тиску, так і під час роботи в умовах високих температур і тисків, при цьому мінімізуючи їх деформацію; а також унеможливити хімічну взаємодію термоелектродів із навколишнім середовищем, звичайно, завдяки її ізоляції від іншого контакту з матеріалами, які можуть хімічно взаємодіяти з електродами.

Одним зі способів вимірювання в навантаженому АВТ за допомогою термопари є методика, розроблена в ІНМ [73]. Для запобігання обриву дротів термопари в зоні високого тиску, яке часто відбувається через рух матеріалу

контейнера під час навантаження АВТ, можна використовувати спеціально підготовлені комірки високого тиску (наприклад, з просвердленим отвором у літографічному камені для введення спаю термопари), або ж особливі АВТ, що створені за такої мети.

З метою забезпечення належної ізоляції електродів від агресивного середовища середовища, робочу частину термопари, яка розташовується в активній зоні установки, розміщують у захисній трубці, виготовленій з оксиду алюмінію (наприклад, з корунду). Окрім функції термохімічного захисту, така оболонка також виконує роль бар'єра, що запобігає електричному шунтуванню термопари матеріалами, які присутні в робочому об'ємі, та від нагрівача.

Серед зручних конструкцій для проведення вимірювань температури є збірний контейнер, що складається з зовнішньої та внутрішньої частин, виготовлений з точеного літографічного каменю. Проте, запропонована методика допускає також використання суцільних контейнерів, виконаних як із точеного, так і з пресованого літографського каменю. Варто зазначити, що під час навантаження АВТ, внаслідок деформації контейнера, перемішування його матеріалу та створення градієнтів механічних напружень, часто відбувається порушення контакту, та навіть повне руйнування спаю чи дротів термопари. Крім того, заведення термопари в контейнер задля контролю процесу спікання суттєво ускладнює експериментальну підготовку, збільшуючи кількість попередніх технологічних операцій. Отже, у випадку, коли експеримент не потребує високої точності температурних вимірювань, використання термопари у кожному досліді не є обов'язковим, можна користуватись градувальними кривими, побудованими на основі калібрувальних експериментів (рис. 2.2).

Водночас під час проведення калібрувальних експериментів й оцінки температури необхідно враховувати як систематичні похибки, зумовлені термопарою, вольтметром та іншими елементами вимірювальної системи, так і випадкові похибки, які можуть виникати внаслідок змін розмірів складових частин установки, в умовах стиснення, теплового розширення та інших експлуатаційних

факторів, які можуть в межах похибки відрізнятись між дослідженнями, які, наприклад, проводять за різних температур.

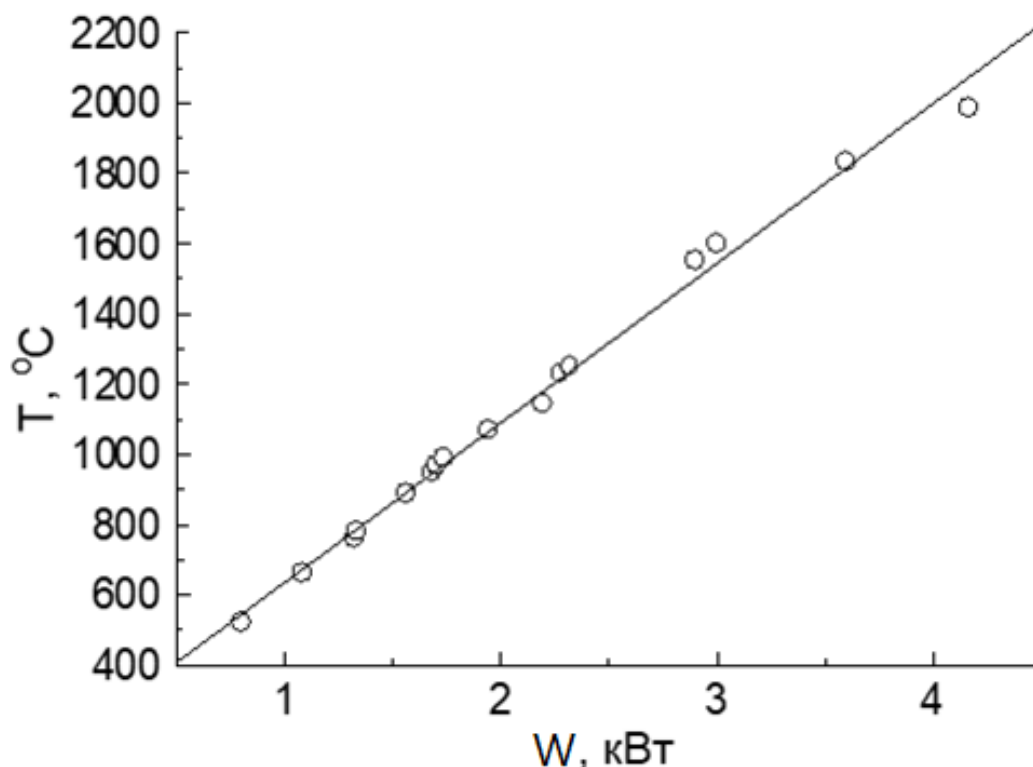


Рисунок 2.2. Залежність температури в робочому об'ємі комірки від потужності струму нагрівання АВТ в навантаженому стані.

Через досягнення в комірці високого тиску температур до 2000 °C, використання класичних термопар хромель-алюмель унеможлиблюється, оскільки цей тип термопар перестає правильно працювати вище 1300 °C. Відтак, єдиними типами термопар, що лишаються для градуювання преса є платино-родієві та вольфрам-ренієві термопари.

У випадку платино-родієвих термопар під час градуювання від 300 до 1000 °C надійність вимірювань складає близько 98%, та похибка вимірювань близько 25-55 °C (~6% $T_{\text{сер}}$ цього діапазону), що збігається параметрами з хромель-алюмелевої термопари [74], враховуючи вплив тиску. Проте, точність падає після досягнення 1100 °C, а за температур вище 1250 °C взагалі відбувається її вихід з ладу, хоча робочий діапазон термопари значно перевищує цю температуру. Можна припустити, що захист від хімічної взаємодії з вуглецем для цієї термопари за таких температур та тиску стає неефективним завдяки проникненню невеликих

кількостей вуглецю крізь нього, ЕРС термопар змінюється, аж поки не стається обрив контакту [71].

Маючи дещо вищу похибку вимірювань порівняно з вольфрам-ренієвою термопарою ($\Delta T/T=8\%$), навіть за умов високого тиску та дифузії графіту з нагрівача крізь захисну оболонку, платино-родієва термопара продовжує працювати за температур 1000–1700 °С, що дозволяє подальше градуювання АВТ, та побудування залежності температури від потужності струму нагрівання. Вимірювання в діапазонах робочих температур термопар (рис. 2.2) показують, що температура прямо пропорційна потужності струму, що проходить крізь нагрівач в робочому об'ємі комірки високого тиску.

Безпосереднє вимірювання тиску в АВТ, навіть не враховуючи нагрівання, дуже складний процес, оскільки в комірці високого тиску відбувається перемішування матеріалу, який передає тиск (літографський камінь), водночас відбуваються розсіювання енергії, що виникає в результаті взаємного тертя компонентів комірки, та локальних напружень, що можуть виникати всередині цього матеріалу, що значно ускладнює розрахунок залежності тиску в робочому об'ємі від навантаження АВТ.

Тож, як зручний метод градуювання тиску в АВТ обирають непряме вимірювання, наприклад, реєстрації в матеріалах, що поміщені в робочий об'єм (рис. 2.3) фазових переходів другого роду на кшталт зміни об'єму, електроопору, будови кристалічної ґратки, тощо [71].

Одним з таких методів непрямого вимірювання тиску є фіксація зміни кристалічної будови деяких металів та халькогенідів, наприклад, вісмуту, який за кімнатної температури має багато точок зміни фазового стану за зміни тиску (рис. 2.4), що робить його зручним матеріалом для таких калібрувань. Приклад спорядження комірки високого тиску для таких вимірювань показано на рис. 2.3.

Градуювання за тиском в АВТ що використовувався в цій праці, проводилось за кімнатної температури, згідно точок фазових переходів вісмуту. Момент фазового переходу визначався за допомогою кривої залежності електричного опору від тиску в гідросистемі преса, та апроксимації перетину прямих, що

утворюють з двох її ділянок – початку переходу, та ділянки з різкою зміною електричного опору.

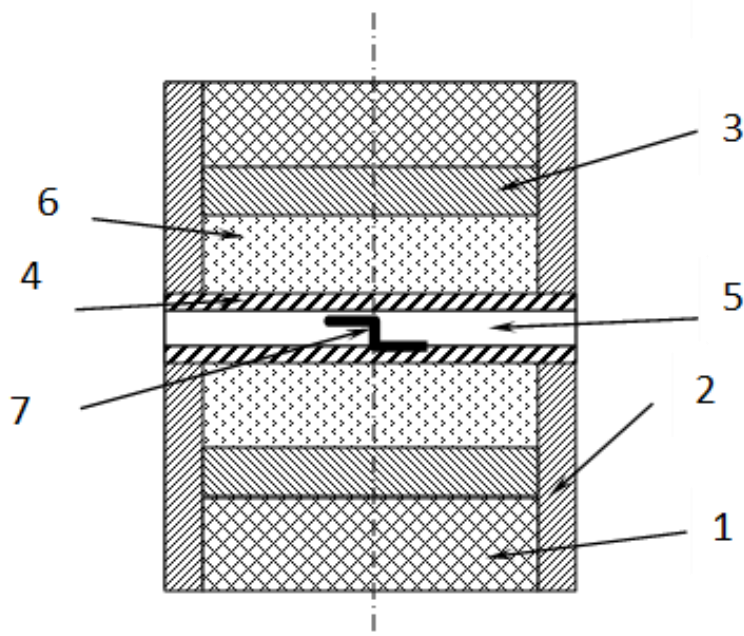


Рисунок 2.3. Схема спорядження комірки високого тиску для калібрування АВТ:

1 – ізолюючі пірофілітові диски; 2 – циліндричний графітовий нагрівач;
3 – графітові диски; 4 – диски з молибденової фольги; 5 – ізолюючий паперовий диск; 6 – алмазний порошок; 7 – матеріал для оцінки тиску в комірці.

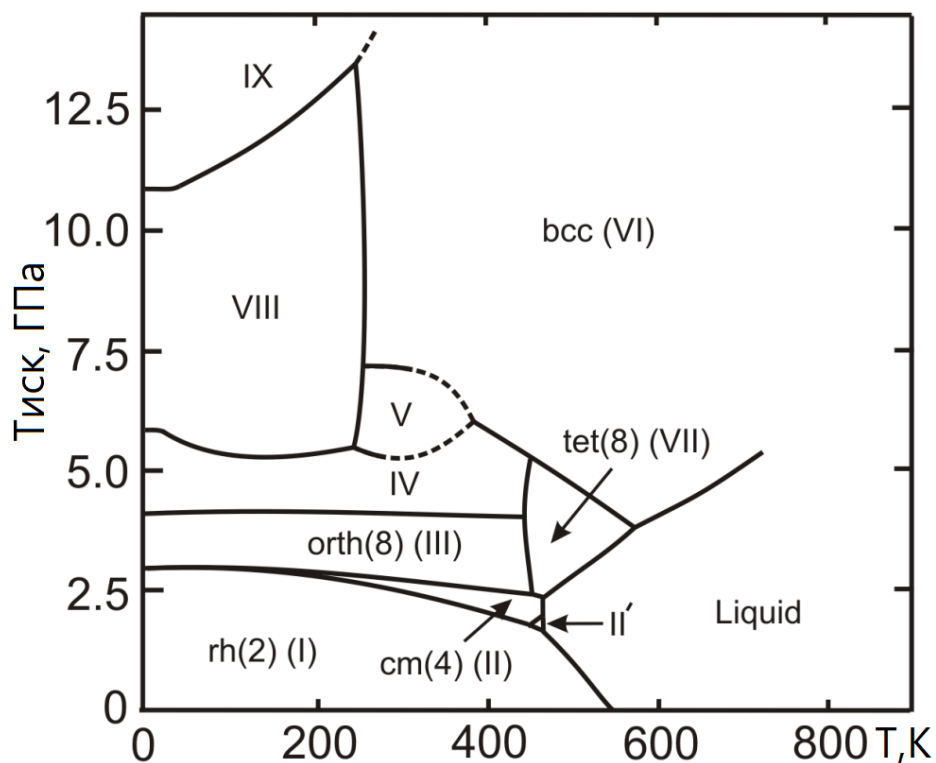


Рисунок 2.4. Діаграма фазових переходів вісмуту за високого тиску [75].

Після апроксимації цих ділянок до прямих, точку їх перетину і вважають точкою фазового переходу матеріалу. Побудову цієї кривої здійснювали за допомогою приладу комплексного вимірювача K505. Схема вимірювання цим приладом потужності, напруги та сили струму зображені на рис. 2.5, разом зі схемою нагрівання комірки високого тиску, та самописцем Н390, який будує графік зміни сили струму в реальному часі.

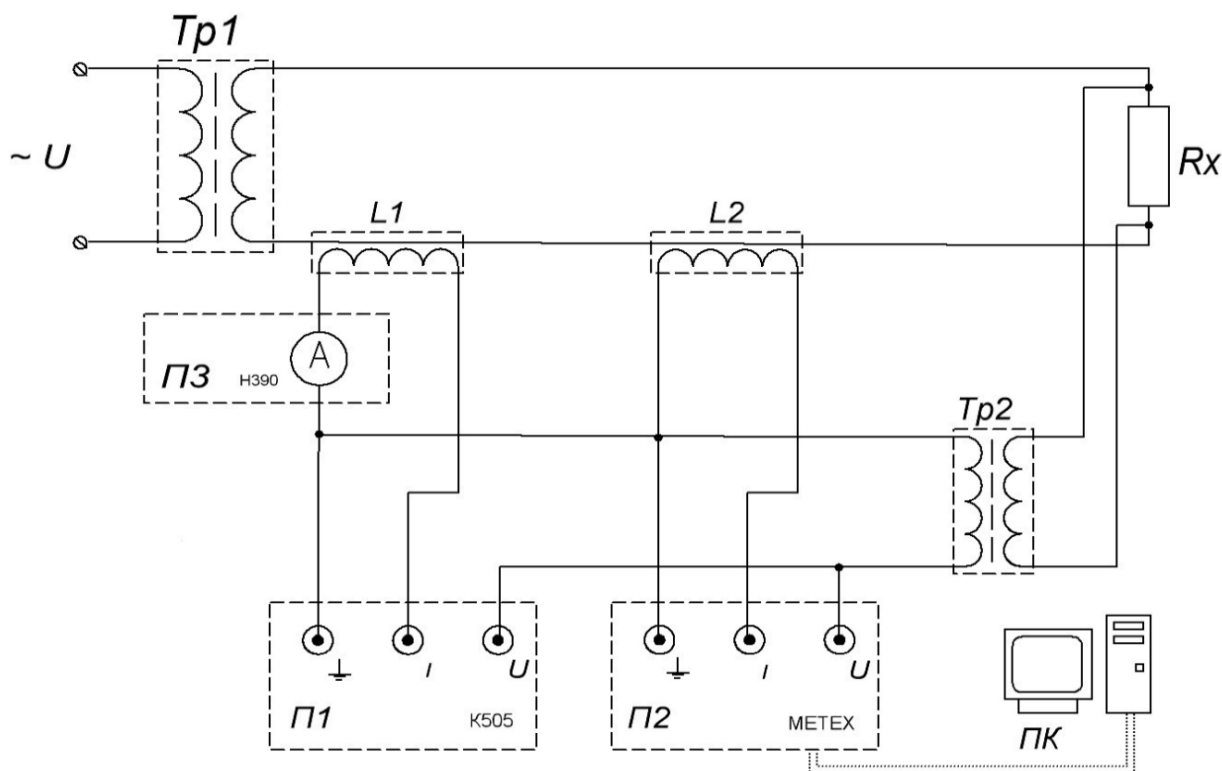


Рисунок 2.5. Схема нагрівання робочого об'єму АВТ і реєстрації сили струму нагрівання та падіння напруги на нагрівачі під час синтезу алмазу: $Tr1$ – вихідний силовий трансформатор пресової установки ДО 1000; $Tr2$ – підвищувальний трансформатор напруги; $L1, L2$ – трансформатори струму; R_x – навантаження (нагрівач робочого об'єму); $P1$ – комплексний вимірювач K505; $P2$ – мультиметр з Metex M-4660M; $P3$ – самописець H390; $ПК$ – персональний комп'ютер

2.3. Спорядження комірки високого тиску

В АВТ багатьох типів важливою величиною є деформоване ущільнення, що формується в процесі стиснення контейнера і виконує дві важливі функції:

«замикання» внутрішнього робочого об'єму та здійснення бічної підтримки торцевої поверхні вставки АВТ.

Геометричні параметри ущільнення та його механічні властивості важливі для ефективної роботи установки під тиском, а також для забезпечення утримання тиску в робочому об'ємі установки [76]. Тому вивчення поведінки та властивостей матеріалів, що використовуються для створення деформованого ущільнення, є важливим для вибору матеріалів комірки високого тиску.

Для правильного вибору таких матеріалів можна використати два підходи: розрахунковий, або ж моделювання; та безпосередній експеримент. Такі експериментальні дослідження, зазвичай, супроводжуються значними витратами ресурсів та часу, що обмежує їх практичну доцільність, проте вони є важливим доповненням розрахункових методів, оскільки є їх єдиним способом прямого підтвердження. Через складність моделювання процесу стиснення контейнера в АВТ із профільованими ковадлами, який важко піддається як прямому експериментальному дослідженню та моделюванню, бо є багатофакторним, виникає необхідність застосування теорії подібності. Використання цього підходу дозволяє розробити ефективні методи моделювання зазначеного процесу з урахуванням його складної природи.

Дослідження [74] на основі експериментальних даних показує подібність в поведінці матеріалу під час стиснення в АВТ з використанням плоских та профільованих ковадл. Наближена подібність в цьому випадку означає відсутність точної геометричної відповідності між системами (відсутність торцевих заглиблень). Основні критерії подібності мають вигляд безрозмірних комплексів, складених з дійсних величин, що характеризують відповідну фізичну систему. Ці дослідження дозволяють зробити висновок, що стиснення круглого диска між плоскими ковадлами може бути використане як наближена модель процесу стиснення такого диска профільованими ковадлами з точністю, достатньою для практичного застосування. У праці [77] було сформульовано критерії подібності для випадку стиснення диска між плоскими ковадлами Бріджмена які розраховуються згідно формули:

$$\frac{E}{G}; \frac{h}{R}; \frac{F}{ER^2}; \frac{E}{\sigma_0}; \nu$$

де E , G – модулі Юнга та зсуву; σ_0 – межа міцності матеріалу що стискається за нормальних умов, ν – коефіцієнт Пуассона, h , R – товщина і радіус ущільнення. Ці критерії можна використовувати під час вибору матеріалів для створення контейнерів високого тиску в АВТ типу «тороїд», при цьому стискаючи матеріали між ковадлами з заглибленням.

Безпосередньо вимірюваними з високою точністю параметрами під час навантаження в АВТ обох типів є прикладене зусилля до пуансону АВТ та товщина деформованого ущільнення на АВТ з профільованими ковадлами, або ж товщина стисненого диска в АВТ з ковадлами Бріджмена. У зв'язку з цим дослідження матеріалів можна здійснювати на основі діаграм стиснення, які описують залежність відносної висоти до радіусу h/R в залежності прикладеного зусилля.

Зазвичай, під час генерації та стабільного утримання високого тиску в АВТ, матеріалом який передає тиск є літографський камінь контейнера, який виготовляють шляхом виточування з кернів блочного літографського каменю. Проте через обмежену доступність таких кернів, все частіше використовують композиційні матеріали, створені з порошку літографського каменю із додаванням зв'язувальної речовини.

Найбільш поширеним зв'язувальним матеріалом є бакелітовий лак, який, на жаль, має суттєвий недолік – високу токсичність через виділення фенолу та формальдегіду, речовин першого класу небезпеки [78]. Через це актуальним є використання альтернативного, менш токсичного зв'язувального матеріалу для виробництва спорядження для комірок високого тиску, який буде близьким за хімічним складом до літографського каменю, та заповнюватиме пори в матеріалі, з подібною до точеного блочного літографського каменю діаграмою стиснення. В табл. 1 наведено варіанти матеріалів та сумішей, які підпадають під ці критерії [79].

Згідно випробувань, на стиснення вищевказаних матеріалів (рис. 2.6) легко бачити, що до експериментально визначеної кривої стиснення блочного літографського каменю [80] найближчими є дві криві композиційних матеріалів

виготовлених з літографського каменю та добавками 20% вапна й 10% силікатного клею, відповідно.

Таблиця 2.1. Склад матеріалів для випробувань

	Основний матеріал	Добавка	Вміст добавки, % (мас.)
1	Сатенгіпс	—	—
2	Літографський камінь (порошок)	Сатенгіпс	20
3		Вапно	1
4			20
5	ЛК (точений) Алгетське родовище	—	—
6	Літографський камінь (порошок)	Силікатний клей	10
7		Вапно	5
8			10
9		Сатенгіпс	1
10			5
11			10
12		Бакелітовий лак	10

З метою заміни блочного літографського каменю, дефіцит якого обмежує його використання як матеріалу контейнера комірки високого тиску, матеріали контейнерів та кільця комірки високого тиску були виготовлені із композиційних матеріалів на основі порошку літографського каменю (кальциту) з використанням композита з 10% силікату натрію для внутрішнього контейнера та композита з 20% вапна для зовнішнього тороїдального кільця, оскільки такий склад контейнера експериментально підтверджений ефективністю створення тиску 7,7 ГПа в робочому об'ємі АВТ. Експерименти здійснювалися шляхом фіксації фазових переходів у вісмуті залежно від тиску в гідросистемі преса [78].

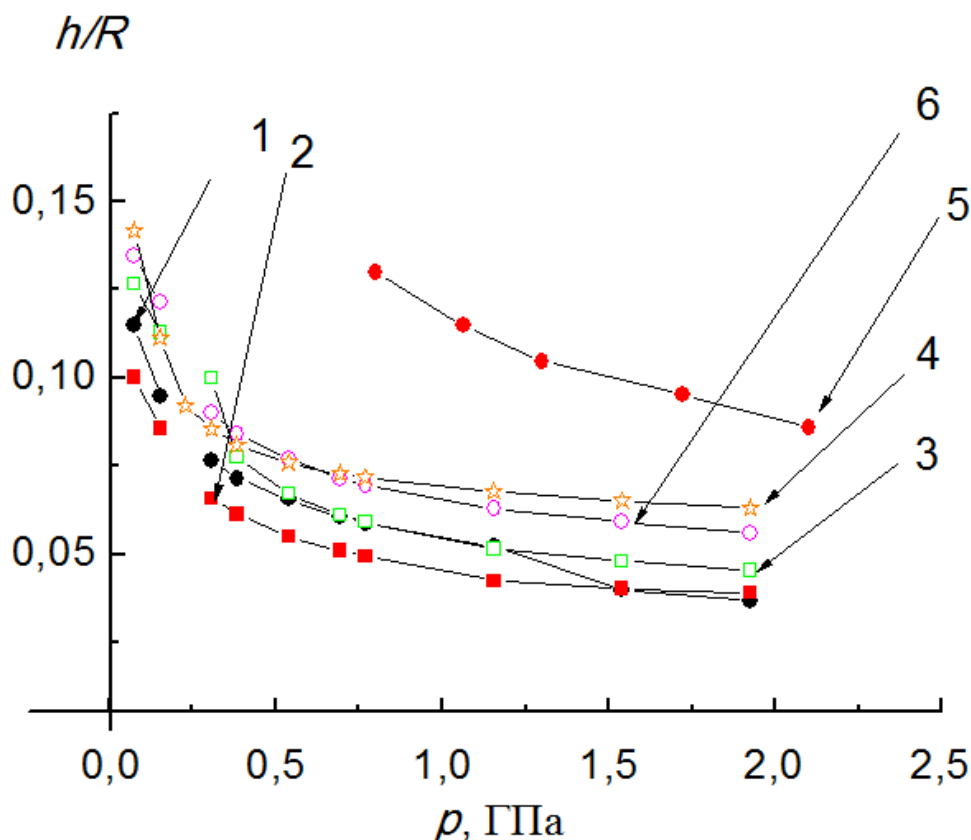


Рисунок 2.6. Криві стиснення матеріалів з таблиці 2.1

2.4. Перекристалізація алмазу та створення алмазного порошку

Перекристалізація алмазу з графіту, яку також називають «синтезом» алмазу, проводилась в системах Mg-Zn-C та Mg-Zn-B-C. Сплав Mg-Zn було виплавлено в апараті високого тиску типу «белт» за тиску 3 ГПа та температури 1200 °С, протягом 2–3 хв, зі співвідношенням компонентів магній/цинк близьким до стехіометричного складу сполуки $\text{Mg}_{51}\text{Zn}_{20}$. Кінцеве співвідношення компонентів в системах було близьким до стехіометричних формул $\text{Mg}_{18}\text{Zn}_7\text{C}_{75}$, та $\text{Mg}_{17}\text{Zn}_7\text{B}_5\text{C}_{75}$ відповідно. Евтектична температура плавлення за нормального тиску сплаву Mg-Zn у співвідношенні компонент магнію і цинку, яке використовували для досліджень, становить 340 °С [81]. Враховуючи, що за зростання тиску на 1 ГПа температура плавлення цинку зростає приблизно на 50 °С [82], за умов 3 ГПа температура плавлення евтектики цього сплаву складає приблизно 500°С. В подальшому, цей сплав подрібнюють до порошкоподібного стану та формують

шихту для перекристалізації алмазу змішуванням з порошком графіту в пропорції 33% MgZn до 66% C за масою. Схематичне розміщення шихти в комірці високого тиску АВТ зображено на рис. 2.1 (б, елемент 5), за єдиної відмінності – відсутності циліндричного нагрівача (2), в якому немає потреби, оскільки нагрівання шихти під час перекристалізації відбувалось шляхом прямого пропускання електричного струму крізь матеріал.

Моделювання показує, що перекристалізація алмазу в системі Mg-Zn-C відбувається за тиску принаймні 7,7 ГПа, та мінімальної температури 1360°C (рис. 2.7) [34]. Спираючись на ці дані, було підібрано параметри для перекристалізації графіту в алмаз в цій системі, а саме: тиск в комірці високого тиску складав близько 8 ГПа, та температура близько 1600±50°C. Оскільки графіт та сплав в шихті – провідні матеріали, пряме пропускання струму приводить до їх нагрівання в усьому об'ємі шихти.

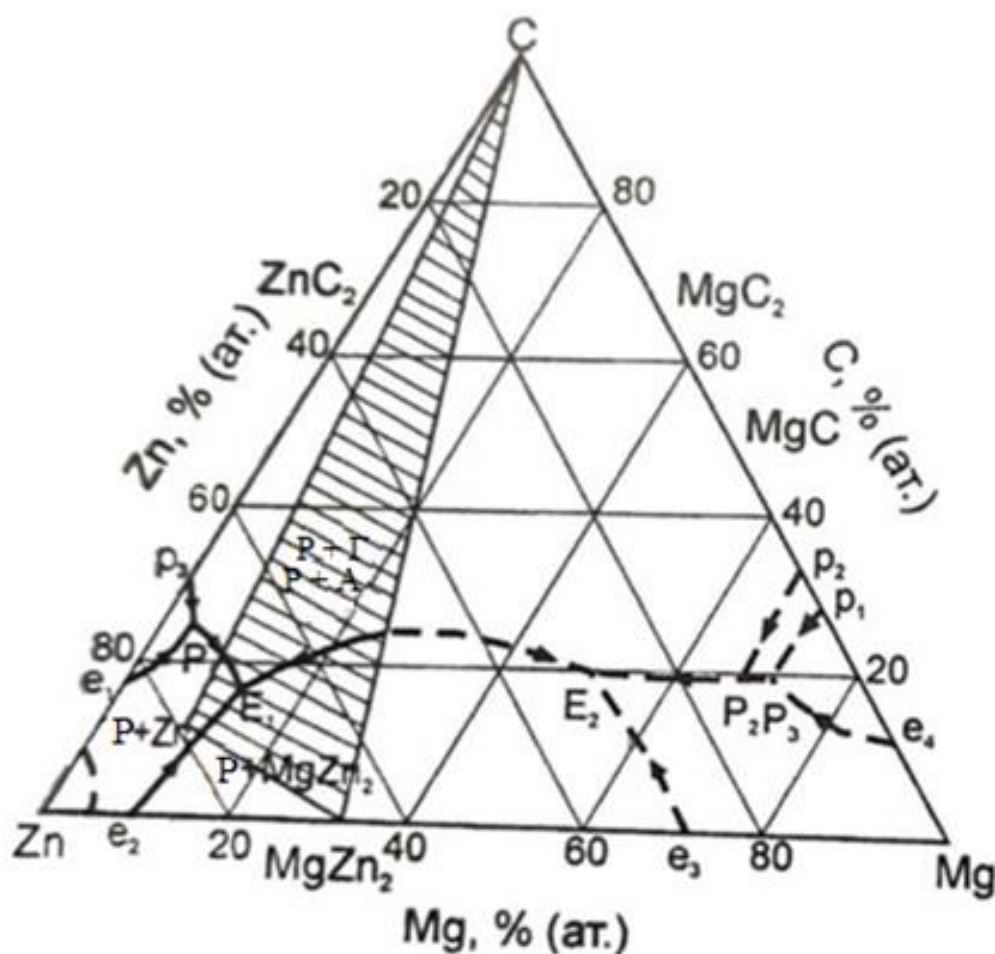


Рисунок 2.7. Ізотермічний переріз потрійної діаграми стану Mg-Zn-C, за температури 1360°C та тиску 7,7 ГПа [34]

З плином часу (близько 10-15 секунд) провідність у суміші зменшується завдяки зменшенню кількості графіту, який перекристалізується в алмаз, що відображається на показах амперметра, який є одним з інструментів контролю перекристалізації алмазу. Падіння сили струму на амперметрі й було сигналом для завершення процесу синтезу, тобто вимикання нагрівання комірки високого тиску.

Після перекристалізації компакти з залишками металу та графіту в подальшому проходили хімічне очищення, яке полягало в розчиненні в мінеральних кислотах металевої складової й подальшим видаленням графіту, який не вступив у реакцію з металом [83, 84]. Слід зауважити, що одержаний алмазний порошок не проходив сортування за зернистістю, тобто є некласифікованим продуктом синтезу.

2.5. Нанесення покриття

Нанесення покриття на поверхню алмазних порошків проводили методом газотранспортних реакцій, що також називають хімічним газопереносом (CVT). Цей метод відрізняється від хімічного осадження з газової фази (CVD), яке зазвичай відбувається завдяки розпаду молекул-попередників (наприклад, $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si} + 2\text{H}_2$). Відмінність в тому, що CVT метод нанесення покриття передбачає оборотне перетворення твердих елементів на леткі газові сполуки [85].

В цій праці реакція утворення йодиду титану TiI_4 відбувається в інтервалі температур 600-800°C. Летка похідна знаходиться в герметичній ємності, якою зазвичай є герметична скляна трубка з якої відкачали повітря, довкола якої знаходиться спіральний нагрівач (рис. 2.8). В подальшому трубку нагрівають до температури розпаду газу, що сприяє розпаду леткої сполуки на речовину, яка у вихідному стані була твердою, та газ, що її переносив, у початковому стані. Відтак, транспортний газ є каталізатором процесу.

За великих кількостей матеріалу, який треба осаджувати, цей метод вимагає щоб два кінці трубки, в якій міститься зразок, що кристалізується, підтримувались за різних температур, для створення градієнту температур, що сприяє

неперервності процесу осадження твердого компонента. Для виконання цієї мети використовують двозонні трубчасті нагрівачі.

У випадку, коли кількість матеріалу для осадження настільки незначна, що газ-носіє під час нагрівання «випаровує» цей матеріал повністю, для наповнення достатньо одного циклу нагрівання камери, витримки в інтервалі температур реакції, та подальшої зміни температури для розпаду компонентів газу, що утворився.

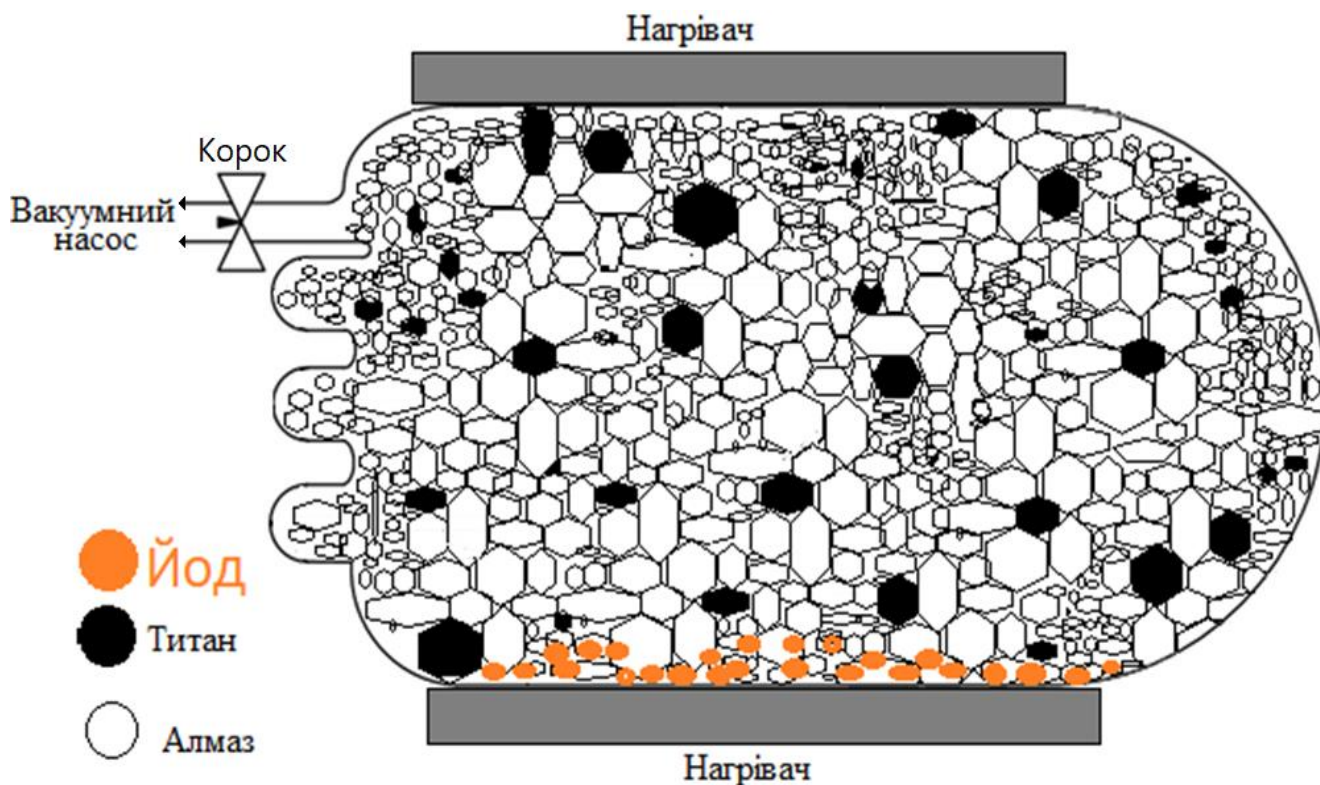


Рисунок 2.8. Схематичне зображення наповнення алмазних порошоків методом Ван-Аркеля де Бура.

Метод CVT походить від процесу Ван Аркеля де Бура [86], який використовувався для отримання титану та ванадію високої чистоти, в якому транспортним газом є йод.

Нанесення покриття на поверхню алмазного порошку відбувалось за умов низького вакууму та температури осадження покриття близько 800-1000 °С. Газом-носієм твердої компоненти був йод, який в твердому стані розміщувався всередині герметично закритої колби. Титановий порошок рівномірно змішувався з

алмазними частинками з кінцевою часткою титану не більше 2.5% маси всієї суміші, оскільки частина титану осідала на стінках колби. Процес нанесення був одноциклічним з нагріванням до температури утворення йодиду титану, витримкою для повного зникнення титанових частинок та подальшим нагріванням ємності й розпадом йодиду титану на поверхні алмазу з утворенням титану, як твердої фази на поверхні частинок алмазу, та йодом, який залишався в газоподібному стані.

2.6. Дослідження структури та складу зразків

В основу методу рентгенівського фазового аналізу покладено явище дифракції рентгенівських променів на кристалічній ґратці. Кожна тверда кристалічна фаза має власну, притаманну їй кристалічну ґратку. Умовою дифракції рентгенівських променів на кристалічній ґратці є умова Вульфа-Брегга [87]:

$$2d_{hkl} \cdot \sin\theta = n\lambda$$

де d_{hkl} – відстань між сусідніми кристалографічними площинами, з атомами яких взаємодіють рентгенівські промені; θ – кут, під яким спостерігається дифракція; n – порядок дифракційного максимуму (ціле число); λ – довжина хвилі монохроматичних рентгенівських променів, що падають на кристал. Кожна фаза має свою кристалічну ґратку. Сімейства атомних площин, що утворюють цю ґратку, мають свій характерний лише для даної ґратки набір значень міжплощинних відстаней d_{hkl} . Знання міжплощинних відстаней досліджуваного сплаву дозволяє охарактеризувати його кристалічну ґратку і встановити речовину або фазу, яку складає певна ґратка. Оскільки λ в умові Вульфа-Брегга відома, то завдання визначення міжплощинних відстаней d/n зводять до знаходження кутів θ для всіх ліній рентгенограми. Дослідження фазового складу зразків виконували на дифрактометрі Rigaku у $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні ($\lambda = 0,1541862$ нм). Зразки досліджувались в інтервалі кутів $5\text{--}120^\circ$, без обертання столика, в режимах: $U=40$ кВ, $I=15$ мкА, зі швидкістю сканування 5 градусів на хвилину.

Дослідження структури алмазних композитів здійснювали за допомогою растрової електронної мікроскопії на мікроскопі ZEISS EVO 50 XVP, на якому також відбувалось визначення елементного складу поверхні зразків на аналізаторі рентгенівських спектрів Ultim Max 100, що використовує метод EPC для дослідження елементного складу. EPC – це метод, в якому рентгенівські промені, що генеруються внаслідок взаємодії електронного променя і зразка, аналізуються з метою отримання хімічного складу зразка у вигляді спектрів (гістограм), завдяки яким можна ідентифікувати окремі елементи. Максимуми в спектрах EPC відповідають характеристичним рентгенівським лініям від певного елемента. Зрештою, ці рентгенівські спектри забезпечують якісний та кількісний елементний аналіз зразків.

2.7. Оцінка твердості алмазних композитів

Твердість зразків вимірювалася методом індентування на твердомірі UIT-HV micro-1. Індентором була алмазна пірамідка Віккерса з квадратною основою та кутом при вершині між протилежними гранями 136° . Робоче навантаження для досліджених зразків складало 9,8 Н. Розрахунок твердості базується на вимірюванні діагоналі відбитка індентора (рис. 2.9), який втискається в дослідну поверхню зразка під дією статичного навантаження що прикладене протягом зазначеного часу (15 секунд).

Значення твердості визначається як відношення прикладеного до алмазного індентора нормального навантаження у ньютонах на умовну площу поверхні проєкції відбитка на площину, до якої прикладено навантаження, у мм^2 . Після вимірювання діагоналі відбитку пірамідки в зразку твердість розраховували за формулою:

$$H_\mu = \frac{P}{S} = \frac{2P(\sin \frac{\alpha}{2})}{d^2} \approx \frac{1854 P}{d^2} \cdot 10$$

де α – просторовий кут при вершині (136°); d – діагональ відбитка, мкм; P – нормальне навантаження, прикладене до пірамідки; H_μ – твердість зразка.

Похибка визначалась за формулою:

$$\Delta H_{\mu} = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (H_{\mu}^i - H_{\mu}^{cp})^2}$$

де H_{μ}^{cp} – середня твердість за всією поверхнею зразка; H_{μ}^i – i -тий вимір твердості; n – кількість вимірів твердості.

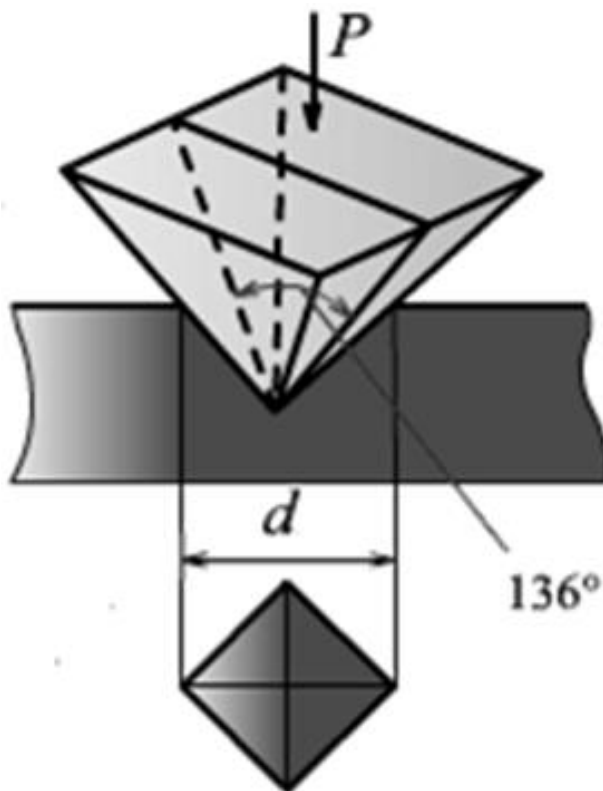


Рисунок 2.9. Схема визначення твердості

2.8. Випробування зносостійкості

Дослідження зношування алмазних полікристалів проводили на токарно-гвинторізному верстаті 1К62, з режимами роботи: частота обертання $n = 400$ об/хв; глибина різання керна $t = 0,125$ мм; подача $S = 0,23$ мм/об; швидкість різання $V = 72,6$ м/хв; середній часом проходження ~ 35 с; кут нахилу 90° . Алмазні композити були закріплені в тримачі (рис. 2.10) з твёрдосплавною підкладкою знизу та під час випробувань охолоджувались водою. Визначення зносостійкості проводилось за шириною площадки зношування на робочій кромці композитів внаслідок точіння

гранітового керна з початковим діаметром $d = 57,5$ мм., та подальшому співставленні ширини площадок на їхній передній поверхні для порівняння зразків.

Варто зазначити, що після спікання алмазні композити не мають форми, близької до циліндра, тому задля фіксації зразків в тримачі, при вимірювання зносостійкості вони проходили попередню обточку вільним абразивом на чавунному диску. Матеріалом, що обточував полікристали, був алмазний шліфпорошок, також обточування проводилось з додаванням води для запобігання локальному нагріванню.



Рисунок 2.10. Випробування зносостійкості на верстаті 1К62

Через необхідність наявності поверхні, на яку має насипатись алмазний порошок для обточки композита після завершення процесу доведення зразків до циліндричної форми в зразках міститься невелика кількість матеріалу підкладки, що була здерта порошинками абразиву та нанесена на композит в процесі обточки, в нашому випадку цим матеріалом, що неодмінно в невеликій кількості потрапляв до композиту, є чавун.

2.9. Вимірювання густини

Визначення густини та умовної пористості композитів проводили методом гідростатичного зважування. Суть методу полягає в визначенні густини за результатами двох вимірювань маси зразків. Перше вимірювання маси відбувається на повітрі, наступне – в рідині. Вимірювання проводили на вагах з ціною поділки 1 мг, зважування в рідині відбувалось в підвішеному стані зразка. В праці як рідину для визначення густини використовували дистильовану воду.

Значення густини зразка визначали за допомогою формули:

$$\rho_{\text{зразка}} = \frac{m \cdot \rho_{\text{води}}}{m - m_{\text{в}} + m_{\text{з}}}$$

де m – маса зразка на повітрі, $\rho_{\text{води}}$ – густина дистильованої води, $m_{\text{в}}$ – маса зразка у дистильованій воді, $m_{\text{з}}$ – залишкова маса води, що визначається різницею мас зразка до та після його перебування в рідині.

Спираючись на обчислені значення густини зразків, значення умовної пористості θ можна вирахувати за формулою:

$$\theta = \left(1 - \frac{\rho_{\text{зр}}}{\rho_{\text{м}}}\right) \times 100\%$$

де $\rho_{\text{зр}}$ – густина зразка, $\rho_{\text{м}}$ – еталонна густина монокристала алмазу (3,51 г/см³).

Відкрита пористість зразків визначалась за кількістю води що заповнювала пори, для цього визначалась маса сухого зразка (m), після чого його опускали в дистильовану воду на 1–2 хв., та вимірювали масу зразка з водою всередині. За

різницею маси та густиною води обчислювався об'єм відкритих пор, та за рівнянням 2.1 визначався відсоток відкритої пористості (θ_v) за об'ємом зразка:

$$\theta_v = \frac{m_z \cdot \rho_{\text{води}}}{m \cdot \rho_{\text{зразка}}} \times 100\%, \quad (2.1)$$

Під час вимірювання густини композитів, сформованих з алмазного порошку, що вкритий титаном, значення густини буде дещо завищеним, оскільки густина титану в 1,3 рази більша за густину алмазу. За кількості титанового покриття, яка використовувалась в праці ($m \leq 2,5\%$ від маси всього композита), проведені розрахунки показали, що густина алмазної частки, вкритої титаном, перевищує густину монокристала алмазу не більше ніж на $\sim 0,7\%$ від розрахованих значень густини.

2.10. Вимірювання морфометричних характеристик порошків

Вимірювання морфометричних характеристик порошків було проведено за системою DiaInspect.OSM [88]. Такі морфологічні характеристики можна розділити на дві групи: основні та похідні [89]. Основними характеристиками є параметри, що визначаються прямим вимірюванням завдяки визначенню кількості пікселів на зображенні, помноженому на периметр пікселя, завдяки чому обчислюється периметр проекції зерна. Решта лінійних параметрів обчислюються аналогічно. Похідними характеристиками є параметри, що обчислюються програмним забезпеченням приладу на основі основних характеристик [90]. Оцінка середнього розміру частинок (d_c) та еквівалентного їх діаметру (d_e) проводилась за формулою:

$$d_c = \frac{F_{\max} + F_{\min}}{2}, \quad d_e = 2 \sqrt{\frac{A_t}{\pi}}$$

де $F_{\max}$ – максимальний діаметр Feret, $F_{\min}$ – мінімальний діаметр Feret (визначаються як максимальна та мінімальна відстань між двома дотичними до контуру проекції зерна, що паралельні одна одній), A_t – площа проекції фактичного зображення (рис. 2.12)

Зазначені характеристики (F_{max} , F_{min} , d_c , d_e) відіграють важливу роль під час оцінки величини алмазних зерен, що є важливим для розуміння властивостей матеріалу та його поведінки за різних умов, проте за відсутності можливості детального морфометричного аналізу, можна скористатись спрощеними розрахунками, наведеними в розділі 4.2.

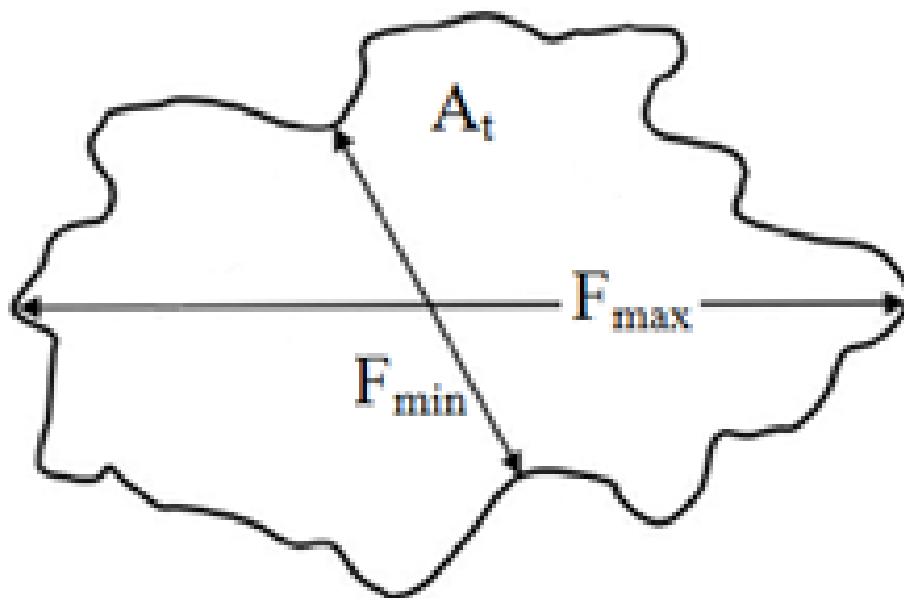


Рисунок 2.11. Зображення максимального (F_{max}), мінімального (F_{min}) параметра Feret, та площі проекції фактичного зображення (A_t).

РОЗДІЛ 3

ВПЛИВ ТИТАНОВОГО ПОКРИТТЯ ПОВЕРХНІ АЛМАЗНИХ ПОРОШКІВ НА ЇХ УЩІЛЬНЕННЯ ТА ВЗАЄМОДІЮ З КИСНЕВМІСНИМИ СПОЛУКАМИ ЗА ВИСОКОГО ТИСКУ

Вважається, що процес ущільнення під час спікання алмазних композитів відбувається за трьома механізмами: пластична деформація алмазних частинок за високого тиску і кімнатної температури [91], взаємне проковзування частинок під дією високого тиску і високої температури [92, 93] та пластична деформація алмазних частинок за високого тиску і високої температури [94, 95]. Відомо [96], що зі збільшенням умовної густини алмазних композитів ($\rho_{\text{композита}} / \rho_{\text{алмазу}}$) покращуються його механічні властивості, зокрема твердість.

В цьому розділі досліджено можливість покращення процесу формування алмазних полікристалів завдяки пошуку оптимального фракційного складу; дослідження зміни фракційного складу сумішей алмазних порошків до та після дії високого тиску; а також введення більш пластичних, порівняно з алмазом, компонентів задля зниження тертя між частинками алмазу та їх ізоляції від впливу кисню.

3.1 Оцінка впливу високого тиску на морфометричні характеристики алмазних порошків різного фракційного складу

На етапі навантаження АВТ, під час процесу холодного ущільнення [44] внаслідок дроблення змінюється зерновий склад і питома поверхня порошків, що сприяє збільшенню густини утворених композитів [97]. Під час формування полікристалів характерним є процес зменшення розмірів пор між частинками, який визначається інтенсивністю дроблення порошків і силами тертя під час ковзання частинок одна відносно одної.

У дослідженні [98] розподіл пор за розмірами описано функцією Гауса:

$$a(x) = A \exp \left(-\frac{(x-x_0)^2}{\sigma^2} \right), \quad (3.1)$$

де x – діаметр пор; x_0 – середній діаметр пор; σ – дисперсія розподілу; $A = \text{const}$.

Для покращення ущільнення алмазних порошків важливим є вибір оптимального фракційного складу. Згідно з дослідженнями [97, 99], вплив високого тиску за кімнатної температури на алмазний порошок крупнодисперсної фракції приводить до його ущільнення завдяки подрібненню алмазних частинок та їхньому взаємному пересуванню, а дія високого тиску за кімнатної температури на алмазний порошок дрібнодисперсної фракції приводить до меншого ступеня руйнування, порівняно з порошками крупних фракцій. Відтак, алмазні порошки зернистістю 3/2 і дрібніше практично не руйнуються за тиску 7,7 ГПа та температури 20°C [100].

Для дослідження впливу високого тиску на морфометричні характеристики алмазних порошків використовували чотири типи сумішей фракцій алмазного порошку, який був отриманий у ростовій системі Mg-Zn-B-C (таблиця 3.1). Вигляд алмазних частинок до дії на них високого тиску показано на рисунку 3.1.

Таблиця 3.1. Склад зразків сумішей алмазних порошків, синтезованих в ростовій системі Mg-Zn-B-C

№	Вміст фракцій, % (мас.)				
	< 40 мкм після ситової класифікації продукту синтезу	< 40 мкм після подрібнення порошків зернистістю 80/50 та 50/40	100/80	125/100	>125
1	100,0	—	—	—	—
2	—	100,0	—	—	—
3	60,0	—	25,0	11,1	3,9
4	—	60,0	25,0	11,1	3,9

Варто зазначити суттєву різницю в зерновому складі отриманих дрібнодисперсних фракцій. В порошок, отриманому ситовою класифікацією до розмірів < 40 мкм, частинки переважно мають розміри більше десятка мікрметрів (рисунок 3.1 *а*), натомість, у фракції отриманій після подрібнення частинок більшої зернистості, частинки розмірами кілька мікрметрів становлять переважну більшість (рисунок 3.1 *б*) [101].

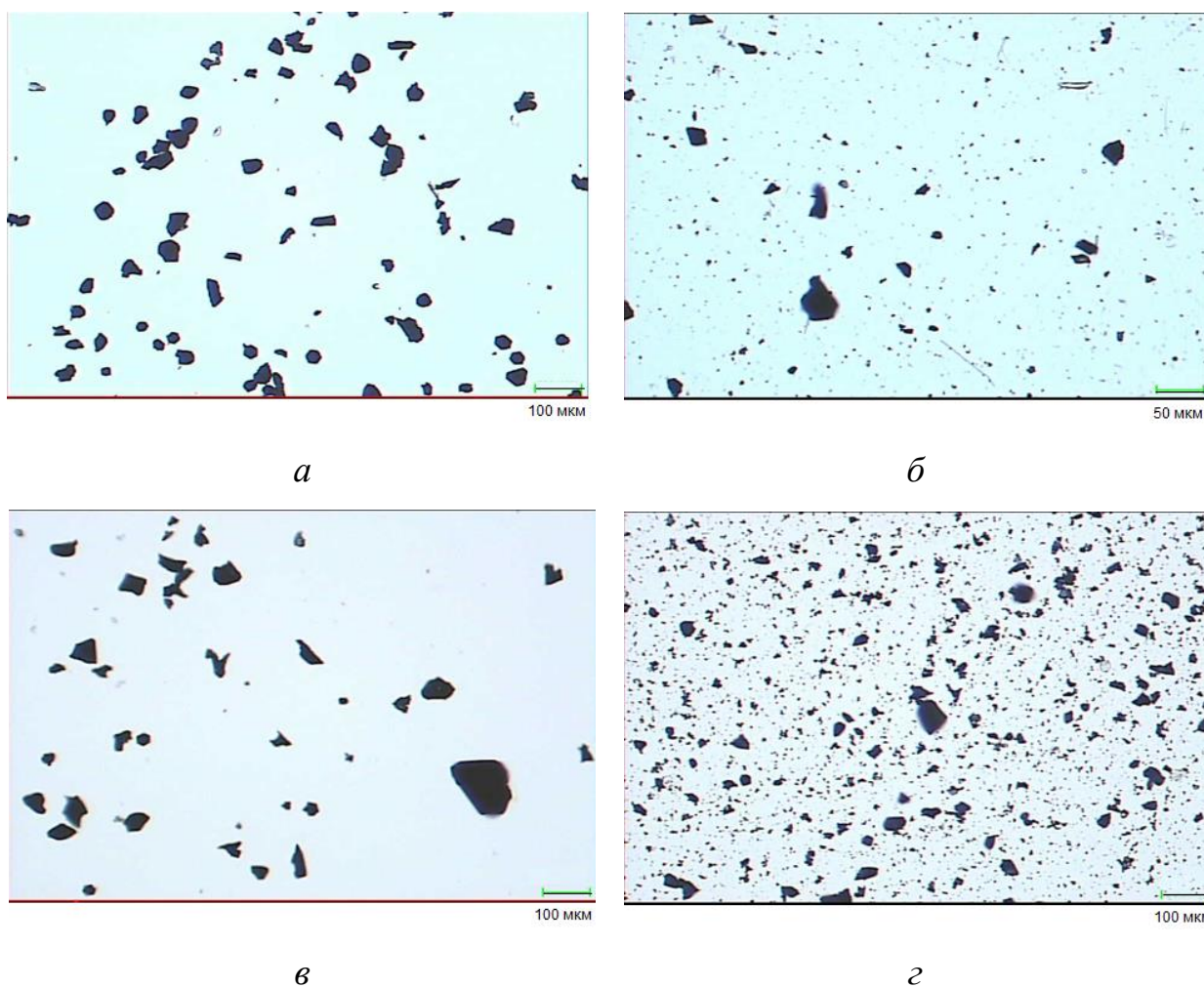


Рисунок 3.1. Загальний вигляд проекцій зерен різних типів фракційних сумішей алмазних порошоків (табл. 3.1), отриманих у системі Mg–Zn–B–C (*а* – суміш №1; *б* – суміш №2; *в* – суміш №3; *г* – суміш №4)

Дослідження проекцій зерен алмазного порошоків дозволяє більш детально описати зерновий склад (таблиця 3.2). Аналіз результатів, представлених у таблиці 3.2, показує, що зразок №2 характеризується найбільшим вмістом дрібнодисперсних частинок. Водночас, зразок №3 в своєму складі, має найбільше

крупнодисперсних частинок. Ці відмінності відображаються на морфометричних характеристиках зразків у таблиці 3.3.

Таблиця 3.2. Зерновий склад зразків сумішей алмазних порошків Mg–Zn–B–C до дії високого тиску

Номер фракції	Межі розмірного інтервалу, мкм		Середина розмірного інтервалу, мкм	Вміст фракції за кількістю частинок, %			
	Номер зразка						
	права	ліва		1	2	3	4
1	1,0	3,0	2,0	0	24,41	0	7,71
2	3,0	5,0	4,0	0	42,86	0	12,26
3	5,0	7,0	6,0	19,25	15,34	8,83	21,53
4	7,0	10,0	8,5	15,36	9,22	6,14	26,23
5	10,0	14,0	12,0	10,26	4,56	7,13	14,64
6	14,0	20,0	17,0	10,16	2,41	9,85	7,34
7	20,0	28,0	24,0	11,77	0,75	14,02	3,61
8	28,0	40,0	34,0	18,29	0,35	23,54	3,33
9	40,0	60,0	50,0	11,22	0,10	27,44	3,14
10	60,0	80,0	70,0	3,39	0	2,97	0,13
11	80,0	100,0	90,0	0,30	0	0,05	0,01
12	100,0	125,0	112,5	0	0	0,03	0,06
13	125,0	160,0	142,5	0	0	0,01	0,01

Таблиця 3.3. Морфометричні характеристики алмазних порошків Mg–Zn–B–C до дії високого тиску.

Морфометричні характеристики	Номер зразка			
	1	2	3	4
F_{max} , мкм	25,19	6,26	35,62	13,32
F_{min} , мкм	17,71	4,21	24,88	9,04

F_e	1,4608	1,4700	1,4543	1,4725
Rg	1,0579	1,0634	1,0634	1,0658
d_m , мкм	21,45	5,24	30,25	11,18
d_e , мкм	20,11	4,96	27,93	10,55
A_t , мкм ²	465,20	27,94	790,20	147,41
p , мкм	72,96	18,15	103,51	38,81

Згідно значенням Фере-видовження (таблиця 3.3) можна стверджувати, що зерна алмазного порошку Mg-Zn-B-C аналогічні за формою в усіх досліджуваних фракційних сумішах.

В зазначених сумішах найчастіше зустрічаються зерна в формі прямокутника (36–54 %), овалу (14–29 %), трикутника (6–12 %) та ромба (2–4 %). У випадку порошків, в яких складовою суміші є дрібнозернистий порошок, отриманий ситовою класифікацією (зразки №1 і №3), виділяються частинки в формі трапеції (20% і 31%, відповідно) [101].

Після дії тиску 8 ГПа в АВТ на суміші за кімнатної температури, в зразках (№1 і №3), у складі яких переважали крупні частинки, відбулося суттєве зменшення розміру частинок, що свідчить про інтенсивне подрібнення зерен. Зміни форми та розміру порошків після дії на них високого тиску за кімнатної температури представлено у таблиці 3.4 та на рисунку 3.2.

Таблиця 3.4. Зерновий склад зразків сумішей алмазних порошків після дії тиску 8 ГПа за кімнатної температури

Номер фракції	Межі розмірного інтервалу, мкм		Середина розмірного інтервалу, мкм	Вміст фракції за кількістю частинок, %			
				Номер зразка			
	права	ліва		1	2	3	4
1	1,0	3,0	2,0	15,39	20,54	23,81	17,34
2	3,0	5,0	4,0	36,84	45,58	45,39	41,39

3	5,0	7,0	6,0	20,5	17,61	15,49	20,13
4	7,0	10,0	8,5	14,03	9,75	7,45	10,41
5	10,0	14,0	12,0	7,23	4,57	4,14	4,72
6	14,0	20,0	17,0	3,51	1,4	2,36	3,12
7	20,0	28,0	24,0	1,95	0,37	0,8	1,55
8	28,0	40,0	34,0	0,45	0,13	0,43	1,02
9	40,0	60,0	50,0	0,1	0,05	0,13	0,31
10	60,0	80,0	70,0	0	0	0	0,01
11	80,0	100,0	90,0	0	0	0	0
12	100,0	125,0	112,5	0	0	0	0
13	125,0	160,0	142,5	0	0	0	0

Морфологічні характеристики алмазних порошків, одержаних в системі Mg-Zn-B-C, після дії на них високого тиску за кімнатної температури, наведено в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5. Морфометричні характеристики алмазних порошків, одержаних в системі Mg-Zn-B-C, після дії тиску 8 ГПа за кімнатної температури

Морфометричні характеристики	Номер зразка			
	1	2	3	4
F_{max} , мкм	7,63	6,11	6,20	7,29
F_{min} , мкм	5,00	4,09	4,17	4,87
F_e	1,5222	1,4864	1,4848	1,5005
Rg	1,0661	1,0637	1,0640	1,0645
d_m , мкм	6,32	5,10	5,19	6,08
d_e , мкм	5,84	4,81	4,91	5,67
A_t , мкм ²	39,33	24,05	29,31	42,21
p , мкм	21,98	17,71	18,03	21,13
d_g	3,39	1,03	5,83	1,84

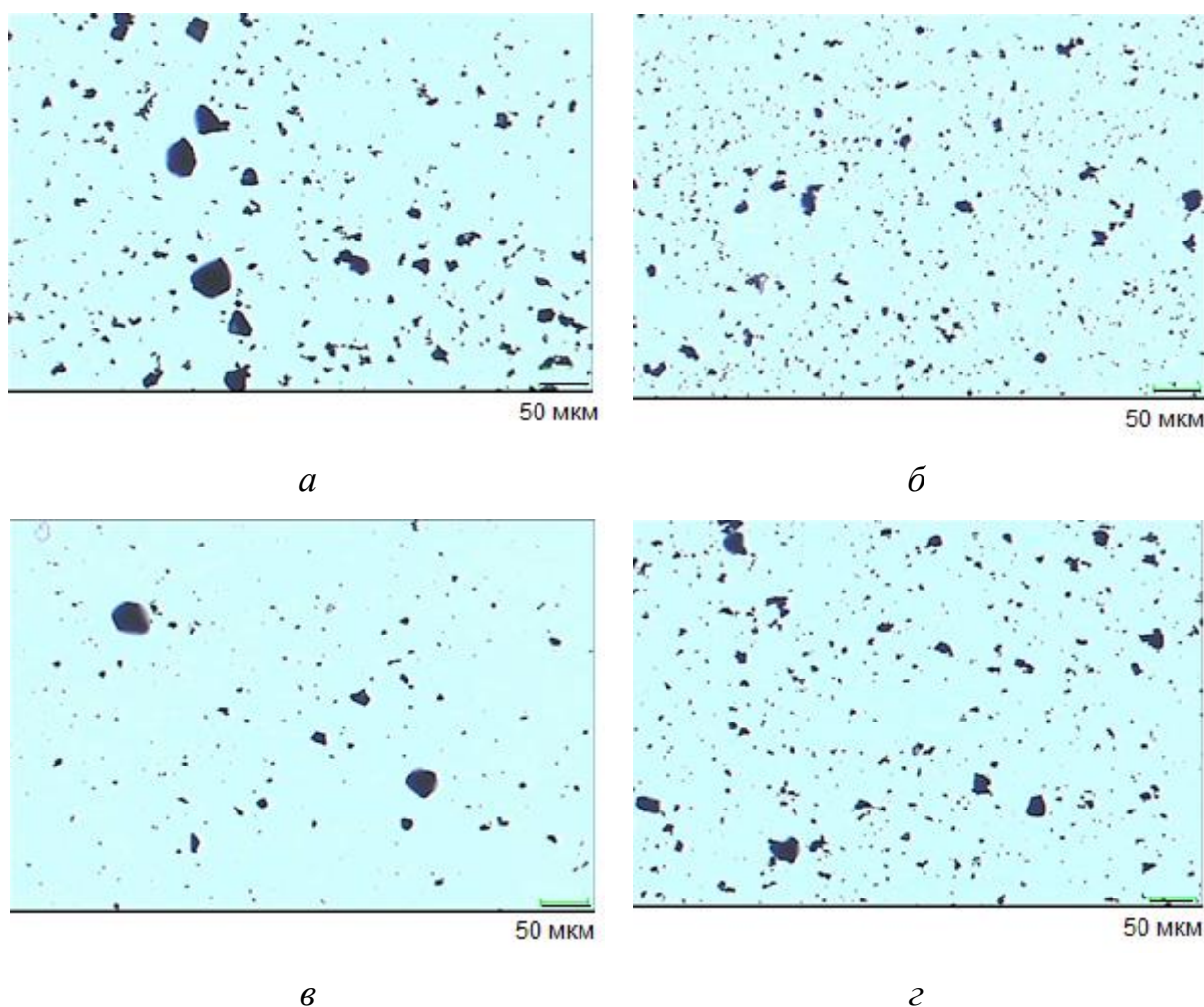


Рисунок 3.2. Загальний вигляд проекцій зерен різних типів фракційних сумішей алмазних порошків (таблиця 3.1), одержаних в системі Mg–Zn–B–C, після дії тиску 8 ГПа за кімнатної температури.
(а – суміш №1; б – суміш №2; в – суміш №3; г – суміш №4)

Ступінь подрібнення (d_g) оцінюють за значеннями зміни середнього розміру зерна (d_m):

$$d_g = \frac{d_m^s}{d_m^p}, \quad 3.2$$

де d_m^s – середній розмір частинок вихідної суміші, d_m^p – середній розмір частинок після дії високого тиску.

Згідно розрахунків ступеня подрібнення (d_g) досліджуваних сумішей фракцій алмазного порошку, одержаного в системі Mg–Zn–B–C, встановлено, що зі збільшенням розміру частинок вихідного порошку ступінь їхнього подрібнення

зростає (рисунок 3.3).

В результаті подрібнення після дії високого тиску у всіх досліджуваних зразках збільшились значення Фере-видовження, що свідчить про зміну морфології частинок. Спостерігалось збільшення кількості частинок з формою прямокутника (52–56%), трикутника (13–16%) і ромба (3–8%). В зразках №1 і №3 кількість форм подібних до трапеції, різко зменшилася (0,6 і 0,3 %). Також можна зазначити незначне зменшення овалоподібних форм (19–24 %) у всіх зразках за винятком зразка №3 [101].

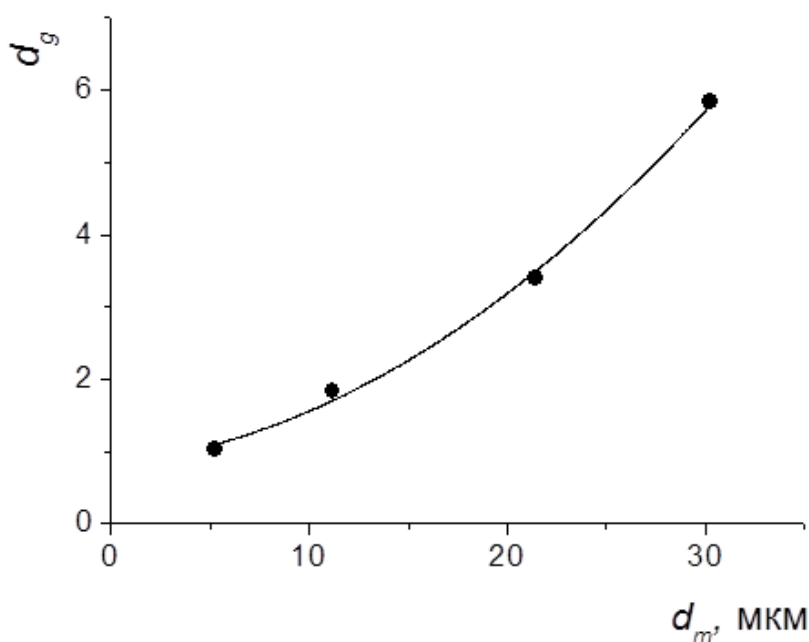


Рисунок 3.3. Залежність ступеня подрібнення алмазного порошку від початкового середнього розміру його частинок після дії тиску 8 ГПа за кімнатної температури

Процес ущільнення алмазних порошків за дії високого тиску включає, як крихке руйнування зерен, так і їхнє взаємне переміщення. Ці механізми тісно пов'язані, оскільки подрібнення частинок безпосередньо сприяє підвищенню густини зразків. Таким чином, пористість, що досягається на етапі навантаження в АВТ, визначає початкові умови для подальшого високотемпературного спікання. Отже, ступінь подрібнення алмазного порошку за кімнатної температури має суттєвий вплив на кінцевий результат спікання за високого тиску та високої температури.

3.2. Термодинамічна оцінка взаємодії в системі С–Ті–О під час спікання алмазного порошку з титановим покриттям

Для підвищення механічних та експлуатаційних властивостей алмазних полікристалів під час їхнього спікання використовуються добавки – матеріали, що утворюють хімічні сполуки з вуглецем й покращують зв'язок алмазних частинок між собою та їх взаємне переміщення під час формування композитів. Часто такими добавками є метали групи заліза, оскільки вони досить добре взаємодіють з алмазом.

Проте, істотним недоліком є різке погіршення фізико-механічних властивостей отриманих композитів внаслідок підвищення температури. Ця проблема часто змушує повертатись до пошуку її вирішення. Основний підхід до її розв'язання полягає в дослідженні взаємодії алмазу з добавкою, оскільки саме це є основою формування структури зв'язків та експлуатаційних властивостей всього полікристала.

Особливої уваги заслуговують дослідження введення карбідів, зокрема карбіду титану, до алмазного композиту. Проте, формування таких матеріалів ускладняється через негативний вплив кисню. Кисень може бути присутнім як у порах композитів, так і у вигляді оксигенвмісних сполук на поверхні алмазних частинок, що негативно впливає на властивості отриманого полікристалу.

Результати розрахунків зміни вільної енергії Гіббса, що проведені в працях [102, 103], показали, що в системі $C_{\text{алм}}\text{--Si--O}$, за умов нормального та високого тиску, переважає реакція алмазу з киснем. Проте, в системі $C_{\text{алм}}\text{--W--O}$ термодинамічні умови значно сприятливіші для утворення карбідів вольфраму, ніж для окиснення алмазу.

Було проведено термодинамічний аналіз реакцій в системі $C_{\text{алм}}\text{--Ti--O}$ для чіткого розуміння умов формування зв'язків тугоплавкого карбіду титану з метою підвищення фізико-механічних властивостей алмазного полікристалу.

Розподіл напружень в алмазному порошок під дією високого тиску залежить від багатьох факторів: форми, розміру, взаємного розташування частинок, площі

контакту, зусилля стиснення, тощо. Внаслідок цього, в процесі спікання, тиск у позаконтактних ділянках алмазних частинок може відповідати зонам термодинамічної стабільності як графіту, так і алмазу. Дослідження [104] підтверджують, що для порошків розмірами 0,2 мкм і менше тиск в алмазній фазі відповідає області стабільності алмазу. Водночас, за умови збереження жорсткості алмазного каркасу, тиск у графітовій фазі, утвореній внаслідок графітизації, відповідає області стабільності графіту. Таким чином, можна зробити висновок, що за певних умов, обидві фази – як алмаз так і графіт, є термодинамічно стабільними.

Відомо, що на поверхні алмазних частинок і в порах алмазних брикетів присутні кисневмісні функціональні групи, які, за підвищення температури, починають активно взаємодіяти з алмазом та призводять до утворення оксидів вуглецю:



На рисунку 3.4 представлено результати розрахунків констант рівноваги реакцій у системі «карбон–кисень», що відповідають умовам спікання алмазних порошків [105].

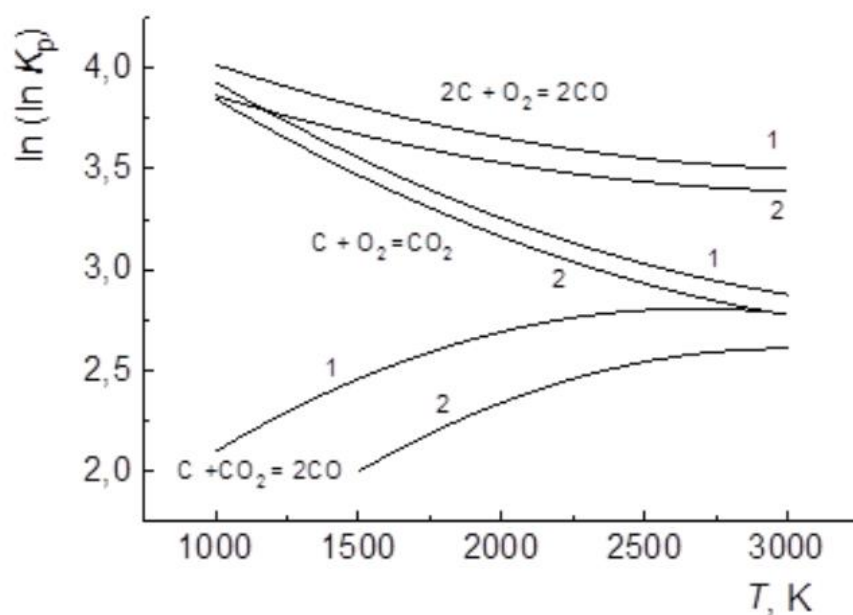


Рисунок 3.4. Графік залежності констант рівноваги реакцій від температури у системі «карбон–кисень»: 1 – алмаз за тиску 8 ГПа; 2 – графіт за атмосферного тиску [103]

Константи рівноваги для реакцій з алмазом значно вищі, ніж для реакцій з графітом, тому в закритому об'ємі для алмазу ці реакції відбуваються у прямому напрямку, а для графіту у зворотному напрямку. Це означає, що алмаз впродовж процесу окислюється, а графіт виділяється із газоподібних продуктів реакції. Енергія активації процесу окиснення складає $E_{\text{акт}} = 210 \pm 20$ (кДж/моль) для природного алмазу [105]. Така енергія є нижчою за енергію активації прямої перебудови ґратки алмазу в графіт $E_{\text{акт}} = 1060 \pm 80$ (кДж/моль) [106].

Можна дійти висновку, що процеси, які призводять до графітизації алмазних частинок впродовж процесу спікання під дією високого тиску, відбуваються за температур нижче, ніж температура прямого перетворення.

Існують певні області тиску та температури, де титан активно взаємодіє з киснем та вуглецем:



Порівняння результатів взаємодії кисню з алмазом і титаном показує, що в системі $\text{C}_{\text{алм}}\text{--Ti--O}$ за нормального тиску до температури 2000 К реакція кисню з титаном є термодинамічно вигіднішою в порівнянні з реакцією кисню з вуглецем. Титан ефективно поглинає кисень, виступаючи в ролі сорбента.

За умов дії високого тиску титан залишається сорбентом до температури 3000 К (рисунок 3.5). Отже, присутність титану у вихідній суміші під час високотемпературного спікання сприяє уповільненню процесу графітизації алмазу через присутність кисню [107].

Важливим процесом під час формування полікристалічного алмазного композита є процес карбідоутворення внаслідок взаємодії алмазу з титаном в умовах високого тиску та температури. Але за умови присутності кисню в композиті термодинамічно вигідною залишається реакція утворення оксидів

титану (рисунок 3.6). Розрахунки, ілюстровані на рисунках 3.5 та 3.6 проведено для 1 молю кисню та 1 молю вуглецю.

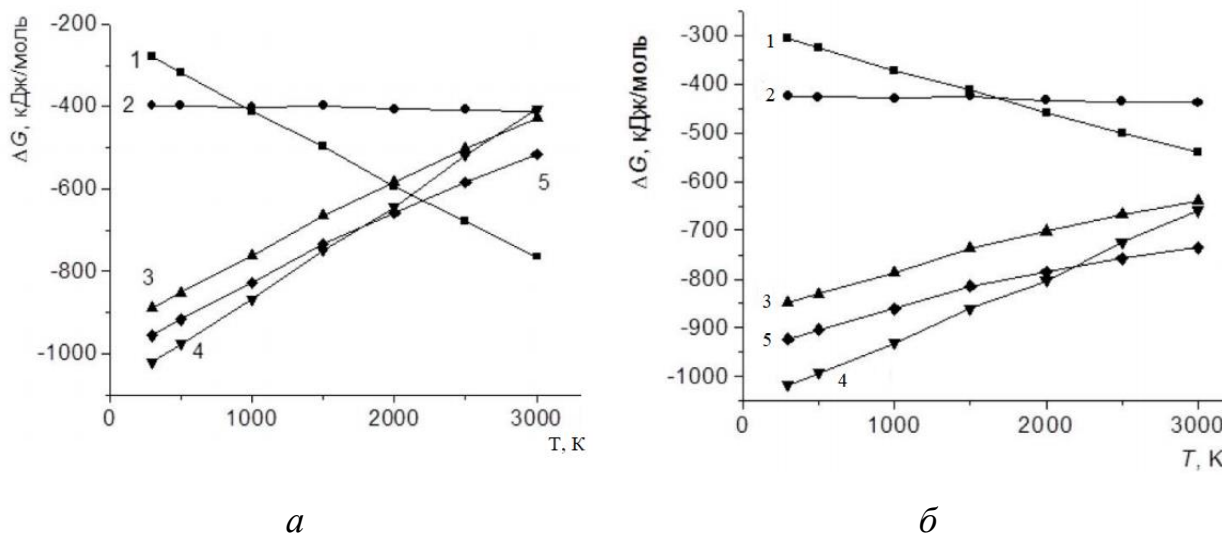


Рисунок 3.5. Графік залежності зміни вільної енергії Гіббса від температури для реакцій кисню з алмазом і титаном за атмосферного тиску (а) та за тиску 8 ГПа (б); Криві №1 – 5: реакції 3.3 – 3.7, відповідно

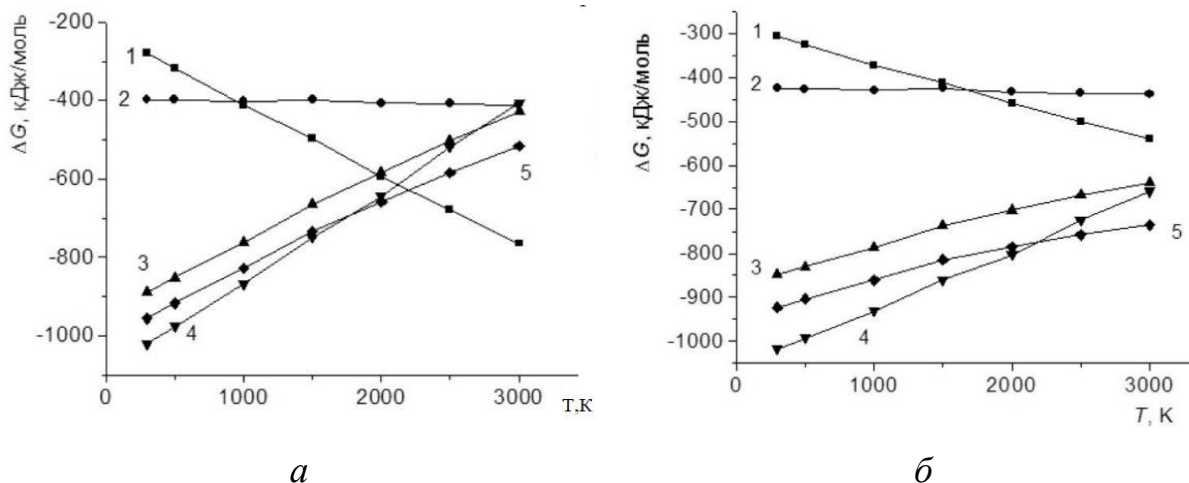


Рисунок 3.6. Графік залежності вільної енергії Гіббса від температури для реакцій алмазу з киснем (3.3); титаном (3.8) та титану з киснем (3.6)

Отже, для ініціації карбідоутворення необхідно забезпечити відсутність кисню в робочому об'ємі, або ж мінімізувати його кількість, що є достатньо складним завданням з технічної точки зору. Одним із технічно досяжних варіантів

є нанесення титанового покриття на поверхні алмазних частинок. За умови формування достатньої товщини покриття, можна досягти формування карбіду титану в зоні контакту «алмаз-титан», що не виключає наявності в покритті оксиду титану, як продукту реакції титану із залишковим у порах киснем.

Для експериментальної перевірки цього твердження в праці було проведено нанесення титанового покриття методом CVT [85] на поверхню алмазних порошків, отриманих у ростових системах Mg-Zn-B-C та Mg-Zn-C.

Масова частка напиленого на поверхню титану становила 2,5% від маси частинок. Після нанесення покриття, алмазні частинки вкриті ним були роздроблені в твердосплавній ступці для подальшого аналізу за допомогою методів електронної мікроскопії для оцінки товщини покриття та його елементного складу. Оцінку товщини та загальне зображення рельєфу його поверхні наведено на рисунку 3.7. ЕДС-аналіз спектра після проведеного аналізу елементного складу нанесеного покриття зображено на рисунку 3.8.

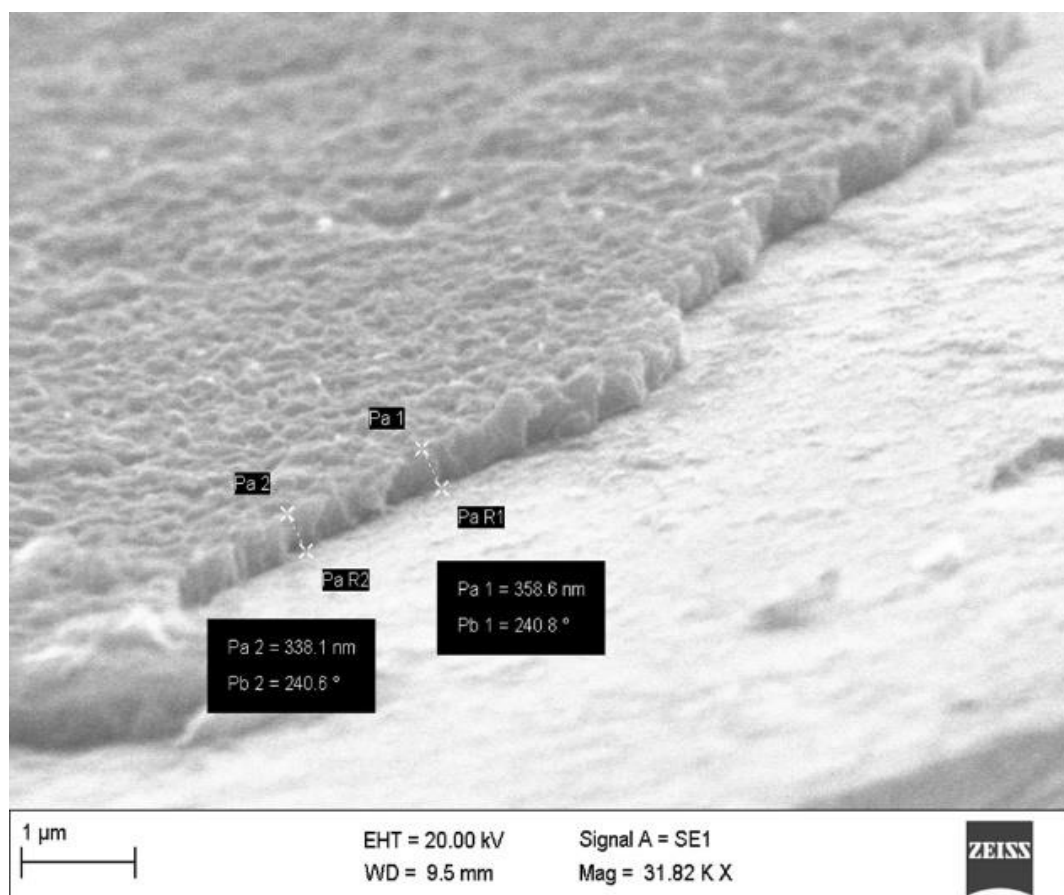


Рисунок 3.7. Оцінка товщини титанового покриття, нанесеного методом CVT на поверхню частинок алмазного порошку

Проведені дослідження поверхні (рис. 3.7) показали, що товщина титанового покриття на поверхні алмазних частинок не перевищує 1 мкм, та перебуває в межах близько 350-700 нм. Аналіз елементного складу (рис 3.8) показує, що покриття складається переважно з атомів титану та вуглецю, що може вказувати на наявність карбіду титану.

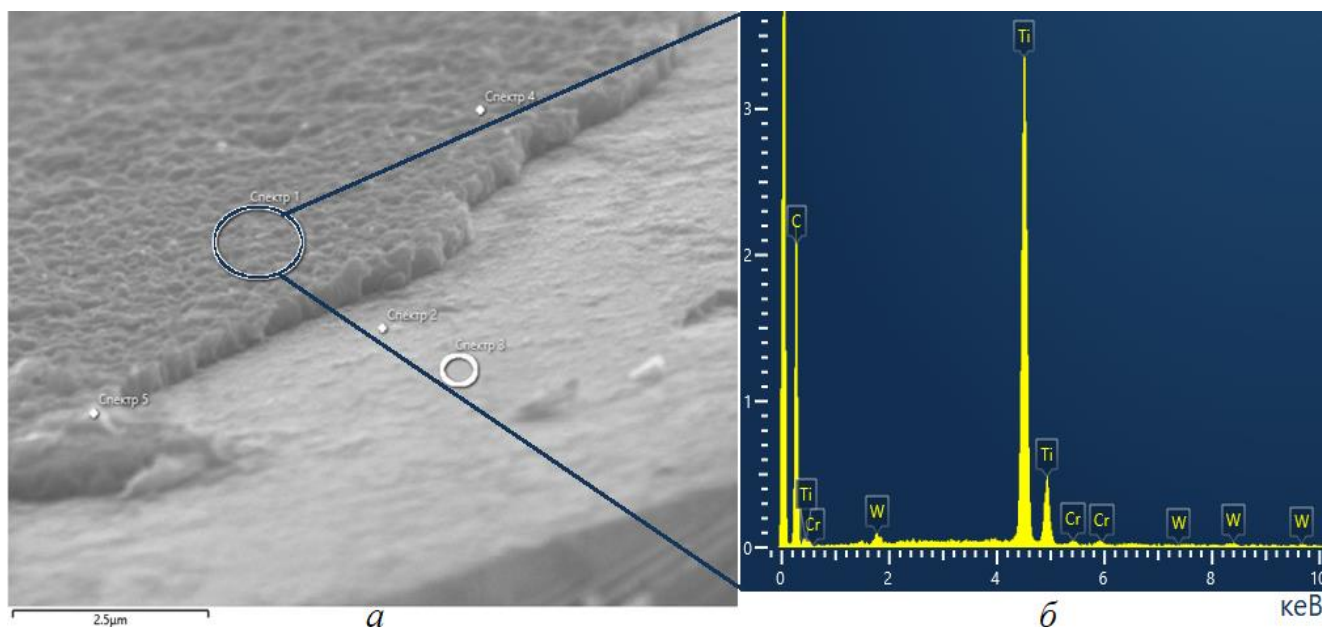


Рисунок 3.8. Загальне зображення рельєфу поверхні титанового покриття (а), та ЕДС-аналіз його елементного складу (б)

Окрім вуглецю та титану в покритті було виявлено невелику кількість хрому (0,66% мас.), який імовірно всього міг залишитись на стінках камери після попередніх експериментів, та вольфраму (3,2% мас.), який насправді, не входить до складу покриття, оскільки він був здертий з поверхні твердосплавної ступки в процесі розтирання алмазного порошку. Також дослідження показали що рельєф покриття є переважно рівномірним, без значних западин чи висот, за умов якщо їх не містить поверхня, на яку воно осаджувалось.

Під час дії високого тиску відбувається руйнування частинок алмазних порошків. Титанове покриття також зазнає руйнування і, цілком ймовірно, що можуть відбуватись наступні реакції взаємодії алмазу з оксидами титану:





Аналіз розрахунків зміни вільної енергії Гіббса для зазначених реакцій показав, що за температури нижче 1000 К вони не відбуваються ні за атмосферного, ні за високого тиску [107]. Проте, за температур вище 1500 К та відсутності незв'язаного кисню, окиснення алмазу може відбуватися за атмосферного тиску через реакцію (3.9) та за тиску 8 ГПа – через реакцію (3.11).

Графіки зміни вільної енергії Гіббса внаслідок реакції алмазу з оксидами титану наведено на рисунку 3.9

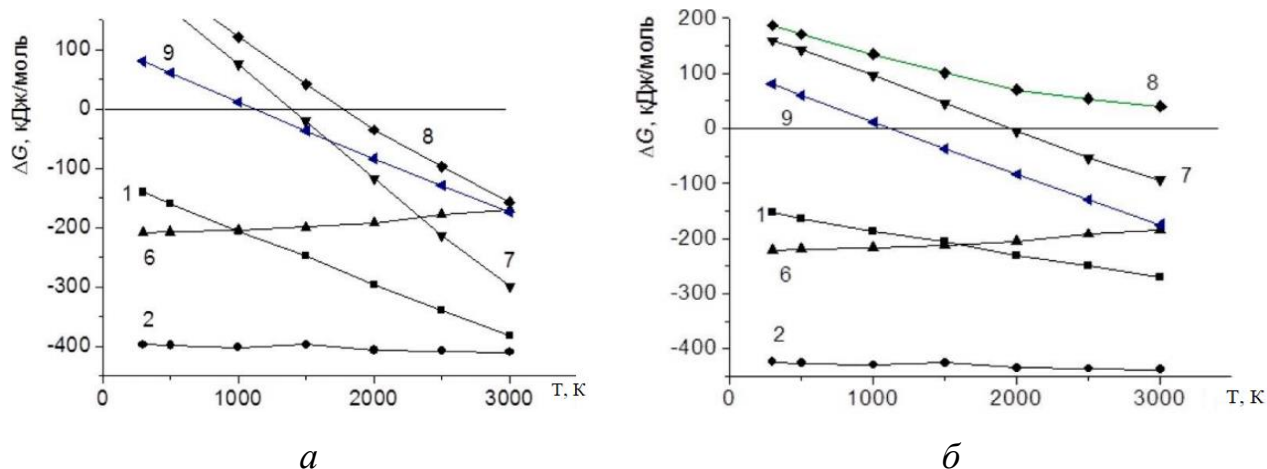


Рисунок 3.9. Графік залежності зміни вільної енергії Гіббса від температури для реакцій алмазу з оксидами титану за атмосферного тиску (а) та за тиску 8 ГПа (б).

Криві №1, 2, 6, 7, 8, 9 на рисунку: реакції (3.3), (3.4), (3.8), (3.9), (3.10), (3.11), відповідно. Аналогічно з рис. 3.5 та рис. 3.6 розрахунки проведено для 1 молю кисню та 1 молю вуглецю.

Аналізуючи отримані результати, можна зазначити, що в процесі спікання полікристалів за дії високого тиску титанове покриття частково перетворюється в оксид титану в випадку присутності кисню в порах чи кисневмісних сполуках на поверхні алмазних частинок. Відтак, за дії температур до 1000 К, наприклад, за умов роботи в буровому інструменті, титанове покриття, нанесене методом CVT на поверхню частинок алмазного порошку, сприяє захисту алмазного композита від окиснення.

3.3 Вплив розміру частинок та наявності титанового покриття на ущільнення алмазних порошків

В подальшому, спираючись на отримані результати (рисунки 3.3, 3.4), для визначення густини та пористості алмазних компактів за кімнатної температури та високого тиску, було підготовлено алмазні порошки AC6 125/100 й AC32 500/400 без покриття, та AC32 100/80 й AC32 400/315 з нанесеним титановим покриттям (2,5% мас.). Стиснення порошків відбувалось в АВТ типу «тороїд», значення пористості матеріалу визначали за допомогою гідростатичного методу. Результати проведених досліджень наведено в табл. 3.6.

Таблиця 3.6. Густина та пористість композитів, одержаних пресуванням алмазних порошків за кімнатної температури та тиску 8 ГПа

№ зразка	Алмазний порошок	ρ , г/см ³	Умовна пористість, %
1	AC32 100/80 з покриттям Ti	3,069	13,1
2	AC32 100/80 з покриттям Ti	3,064	13,2
3	AC6 125/100	2,978	15,6
4	AC6 125/100	2,885	18,3
5	AC80 160/125	2,875 [96]	18,01
6	AC32 400/315 з покриттям Ti	3,257	7,73
7	AC32 400/315 з покриттям Ti	3,199	9,37
8	AC32 500/400	3,138	11,1
9	AC32 500/400	3,204	9,25

На основі значень з таблиці 3.6 було побудовано гістограми (рис. 3.10). Згідно проведених досліджень легко бачити, що зі збільшенням зернистості порошку збільшується й ступінь його ущільнення, що підтверджує дослідження з рис. 3.3, та вказує на основний механізм ущільнення, а саме – дроблення на етапі навантаження в АВТ [108].

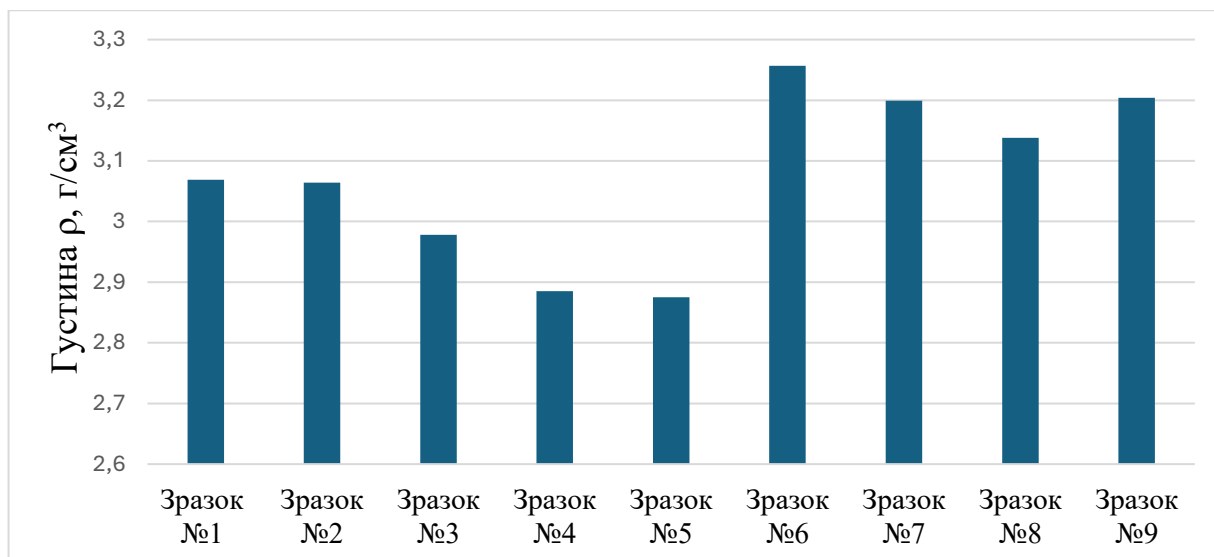


Рисунок 3.10. Діаграма залежності густини алмазного компакту після дії на нього тиску 8 ГПа за кімнатної температури

Нанесення титанового покриття приводить до подальшого збільшення густини компактів [108]. Зі зменшенням розміру частинок вплив покриття на збільшення ступеню ущільнення зростає. Причиною цього, вірогідно, є зменшення впливу дроблення частинок та зростання вкладу проковзування порошку, що приводить до збільшення густини матеріалу після процесу холодного пресування.

Відтак, ступінь ущільнення алмазного порошку під дією високого тиску за кімнатної температури можна покращити завдяки напиленню на поверхню частинок металевих покриття, в цьому випадку, титанового.

Результати, отримані за кімнатної температури, мають важливе значення, оскільки ілюструють ефективність попереднього ущільнення на етапі навантаження АВТ, що є важливим для подальшого формування полікристалічної структури на етапі високотемпературного спікання алмазних композитів.

РОЗДІЛ 4

ФОРМУВАННЯ АЛМАЗНИХ КОМПОЗИТІВ З ПОРОШКУ, ВКРИТОГО ТИТАНОМ

4.1 Вплив дроблення частинок під час навантаження в АВТ на ущільнення алмазних полікристалів

Продовжуючи дослідження розділу 3.1, зі зразків з табл. 3.1 було підготовлено зразки для спікання алмазних полікристалів з метою встановлення залежності умовної пористості композитів від d_g . Залежність залишкової пористості полікристалів, спечених за тиску 8 ГПа, температури 1800°C протягом 20 с з сумішшю алмазного порошку, одержаного в системі Mg–Zn–B–C (див. таблицю 3.1), від ступеня їхнього подрібнення на стадії навантаження в АВТ за кімнатної температури наведено на рисунку 4.1.

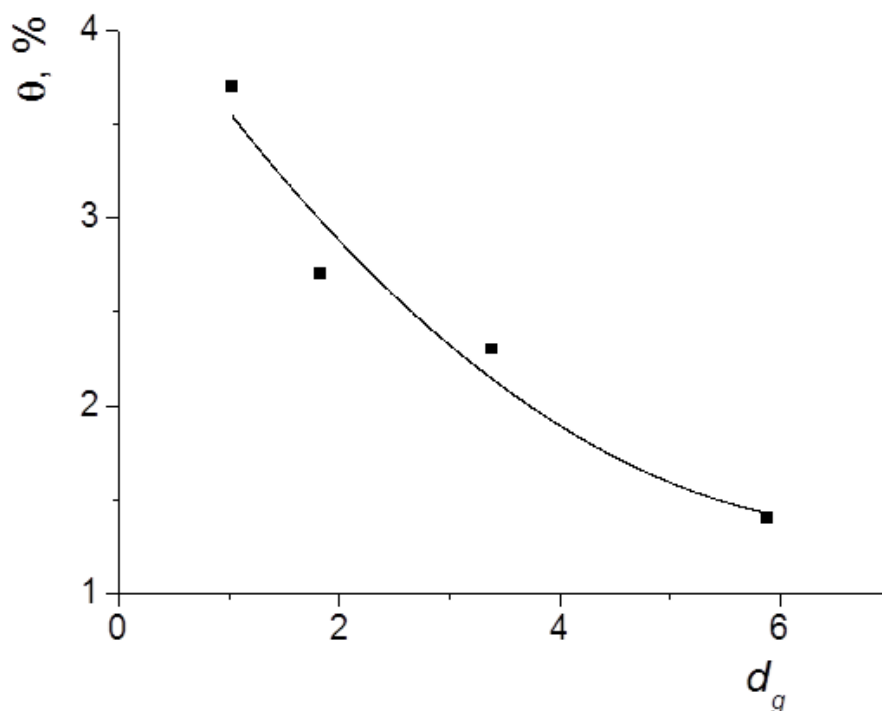


Рисунок 4.1. Графік залежності залишкової пористості алмазних полікристалів спечених за тиску 8 ГПа і температури 1800°C, від ступеня подрібнення на стадії навантаження АВТ вихідної суміші алмазних порошоків, одержаних в системі Mg-Zn-B-C.

За результатами досліджень легко бачити, що ступінь ущільнення алмазного порошку, в якому подрібнення мінімальне, досягає 96,5%. Збільшення ступеня подрібнення алмазного порошку в 6 разів може бути зумовлено збільшенням середнього розміру вихідного порошку з 5 до 30 мкм. Наведена залежність не є лінійною, тому існує ймовірність, що подальше підвищення ступеня подрібнення може мати менший вплив на ущільнення.

4.2 Ущільнення алмазних порошків з титановим покриттям за високої температури

Оскільки було показано, що композити, спечені з несортваного продукту синтезу в порівнянні з композитами, спеченими з класифікованих порошків, навіть за нижчої густини мають вищу твердість та зносостійкість [70], в другій частині праці використовували алмазні порошки, перекристалізовані в системах росту Mg-Zn-B-C та Mg-Zn-C, поверхня яких очищена від залишків неперекристалізованого графіту й металу.

Ці системи росту були обрані через відсутність в них металів групи заліза як альтернатива традиційним системам росту, оскільки під час нагрівання традиційних алмазних порошків вище 700°C зерна алмазу різко втрачають свої фізико-механічні властивості, через наявні включення металу, або металів-розчинників, які залишаються в порах частинок порошку навіть після хімічної очистки, що спричиняє перекристалізацію алмазу в графіт за атмосферного тиску [34].

Після проходження ситової класифікації продукт перекристалізації двох систем росту має близький зерновий склад, що наведено в табл. 4.1.

З розподілу легко бачити, що за розмірами частинок ці дві системи росту дуже подібні, при цьому переважна кількість частинок продукту перекристалізації має розміри менше 100мкм.

Таблиця 4.1. Розподіл за зернистостями алмазних порошків, перекристалізованих в системах Mg-Zn-C та Mg-Zn-B-C.

Зернистість	Масова частка, %	
	Ростова система Mg-Zn-C	Ростова система Mg-Zn-B-C
> 125 мкм	3,9	3,9
125/100	11,0	11,1
100/80	24,9	25,0
80/50	44,7	43,3
50/40	5,5	4,6
< 40 мкм	10,0	12,1
Разом	100	100

Нехай, середнім розміром частинок в кожній з зернистостей буде середнє арифметичне верхньої та нижньої межі розміру зерен, а кількість частинок в кожній з цих зернистостей буде n_i . Тоді, загальна кількість всіх частинок алмазного порошку буде розраховуватись за формулою:

$$N = \sum_i n_i \quad (4.1)$$

Кількість частинок в кожній з окремих фракцій можна розрахувати в спрощеному вигляді, припустивши що всі частинки мають кулеподібну форму, з поправкою на відмінність за формою від кулі α . Тоді:

$$n_i = \frac{m_i}{\alpha \rho V_i} \quad (4.2)$$

де ρ – густина частинки, m_i – маса частинок в зернистості n_i , V_i – об'єм частинки. Водночас, загальна маса всього порошку, включно з усіма фракціями з кількістю частинок n_i буде дорівнювати:

$$m = \rho \alpha V_c N \quad (4.3)$$

де V_c – середній об'єм частинки продукту перекристалізації.

Підставляючи в цей вираз N з рівняння 4.1 з урахуванням формули обчислення n_i в рівнянні 4.2 та виносячи константи ρ та α за знак суми, маємо:

$$m = \frac{\alpha \rho V_c}{\alpha \rho} \sum_i \frac{m_i}{V_i}, \Rightarrow V_c = \frac{m}{\sum_i \frac{m_i}{V_i}} \quad (4.4)$$

Враховуючи, що для розрахунку об'єму частинок їхній форму було спрощено до форми куль, з поправкою α , з рівняння 4.4, отримуємо що середній розмір (діаметр) частинки продукту перекристалізації:

$$d_c = 2 \sqrt[3]{\frac{3V_c}{4\pi}} \quad (4.5)$$

Скориставшись формулою 4.4, можна визначити середній діаметр частинок (d_c) кожної системи росту. Для системи Mg-Zn-C $d_{\text{ср}} = 61,8$ мкм; а для системи Mg-Zn-B-C $d_{\text{ср}} = 61,0$ мкм. Наведені розрахунки використовуються для оцінки та порівняння середнього діаметру частинок різних систем росту, за відсутності детальніших морфометричних досліджень.

На поверхню алмазних порошків цих двох систем росту методом CVT було нанесене захисне титанове покриття з масовою часткою титану в суміші з алмазним порошком 2,5%. Після покриття порошки було використано для дослідження їхнього ущільнення за тиску 8 ГПа та різної температури, під час формування алмазних композиційних матеріалів (АКМ). Режими спікання, густину, та умовну пористість полікристалів наведено в таблиці 4.2.

Зазначимо, що об'єм титану однаковий у всіх зразках, та не перевищує 1,7%, тому внесок титану в заповнення пор є однаковим для всіх чотирьох композитів, відтак відмінність в густині та пористості у різних зразків спричинена процесами ущільнення і графітизації алмазу під час спікання. До прикладу, загальне значення густини та умовної пористості, яка обернено їй обернено пропорційна, є результатом процесу ущільнення частинок внаслідок їхнього дроблення на початку навантаження АВТ, а також, їх взаємного проковзування в кінці навантаження АВТ.

Значення відкритої пористості визначається поряд із структурою пор також ступенем заповнення міжалмазних проміжків. У випадку спікання алмазних порошків за незначного вкладу пластичності в ущільнення пори можуть бути відкритими або заповненими неалмазними фазами. Тому величина відкритої пористості пов'язана із заповненням пор речовинами, які утворюються внаслідок взаємодії в системі карбон (алмаз)–титан–оксиген. Також деякі пори можуть бути відкритими лиш з однієї сторони і надто вузькими, що створює у випадку неокисненої поверхні титанового покриття, яке не змочується водою, значну капілярну протидію проникненню дистильованої води під час гідростатичного зважування, і вони будуть визначатись як закриті.

Таблиця 4.2. Густина та умовна пористість алмазних композитів, спечених за тиску 8 ГПа та різних температур.

№	Температура спікання T , °C	Тривалість спікання t , с	ρ , г/см ³	Умовна пористість, %	Відкрита пористість, %
1	1300	20	3,36	4,92	3,17
2	1500	20	3,45	2,18	0,72
3	1650	20	3,42	3,08	0,28
4	1850	17	3,29	6,82	1,10

З таблиці 4.2 видно, що зразки № 1 й № 4, які спечені за температур 1300 °C та 1850 °C відповідно мають найменшу густину, та умовну пористість, проте, частка відкритої пористості у зразка № 1 значно більше, ніж у зразка № 4, хоча умовна пористість навпаки, у зразка № 4 найбільша. Можна припустити, що за температур вище 1700 °C процес ущільнення інтенсифікується, що приводить до повного заповнення всіх пор карбідом титану та неалмазним вуглецем, що міг утворитись внаслідок графітизації [109]. Їхня наявність, навіть у невеликій кількості, між алмазними частинками призводить до виникнення внутрішніх напружень в полікристалі після його охолодження та припинення дії високого тиску через різницю в модулях пружності між алмазом, графітом та карбідом

титану. Збільшенням кількості карбїду титану в проміжках між алмазними частинками підвищує рівень напружень в алмазному полікристалі, що може призводити до руйнування окремих частинок алмазу (рис. 4.2) та інколи й всього полікристала.

Окрім цього, графіт та карбїд титану, що повністю заповнюють пори, перешкоджають просоченню зразка водою, що відображає зменшення відсотку відкритої пористості. Проте, навіть заповнивши більшість пор, вони мають меншу густину, в порівнянні з алмазом, що можна легко бачити аналізуючи густину, та наслідок з цього, умовну пористість зразка.

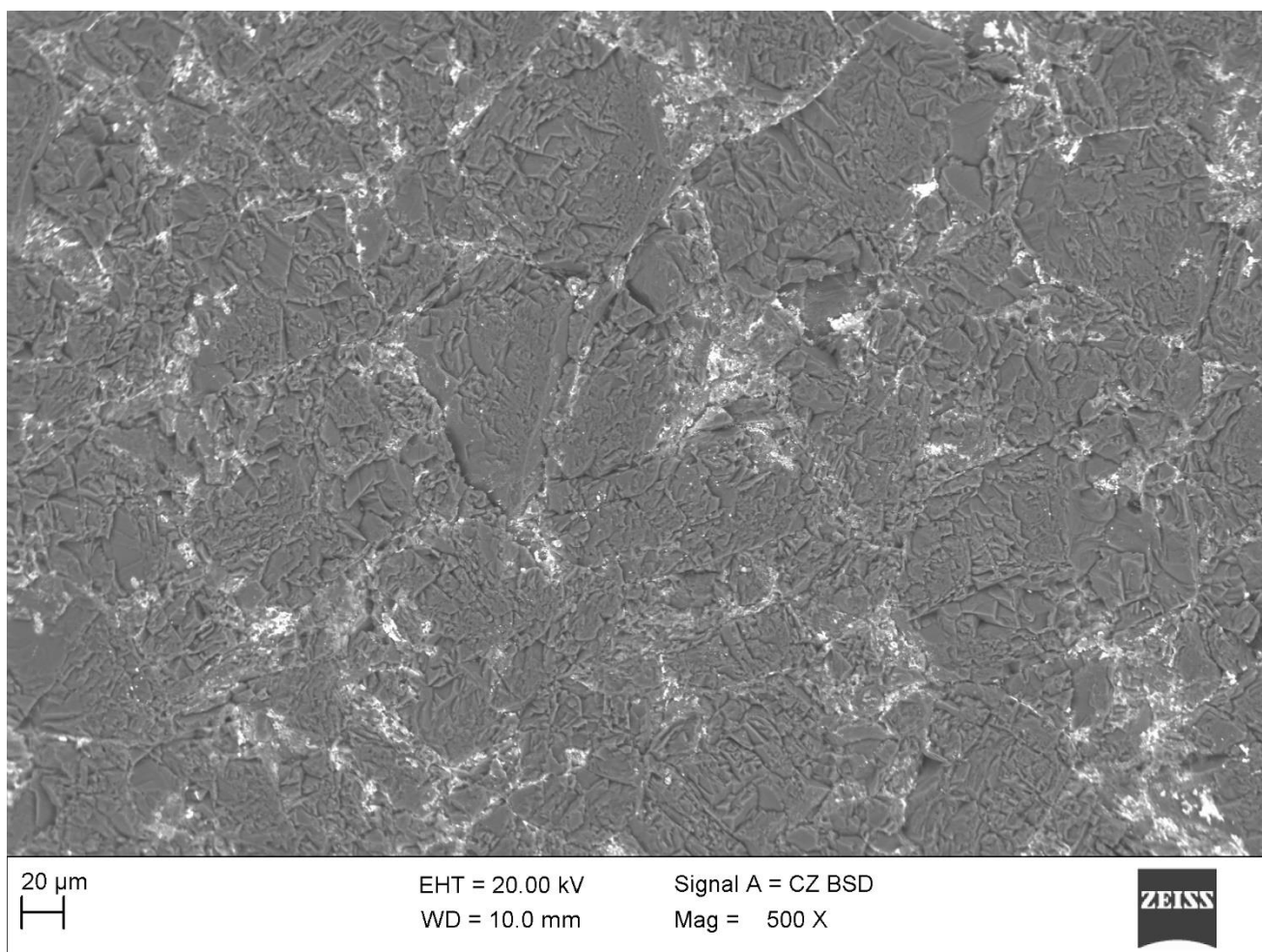


Рисунок 4.2. Зображення частково зруйнованих зерен алмазного композита спеченого за температури 1800°C, після обробки вільним абразивом

Розглядаючи зразок № 1 можна припустити, що за температури спікання $\leq 1400^{\circ}\text{C}$ пластична деформація та подальше проковзування алмазних частинок

одна відносно одної є недостатньо інтенсивними для максимального ущільнення композита. Можливо, через температуру плавлення титану (1668°C за атмосферного тиску, за високого тиску його температура плавлення стає ще вищою) він може бути ще недостатньо пластичним для інтенсифікації процесів подальшого проковзування алмазних частинок одна відносно одної за високої температури, що мало б сприяти підвищенню ступеня ущільнення полікристалів.

Опосередкованим підтвердженням цього є значення умовної та відкритої пористості цього зразка які, на відміну від зразка, № 4 з семикратною їх різницею, відрізняються лишень в півтора рази, що свідчить про те, що пори зразка № 1 не заповнені ані продуктом графітизації, ані рівномірно розподіленим титаном. Можна припустити, що в цьому зразку деяка кількість титану залишилась на поверхні алмазних частинок, покращуючи проковзування частинок лише на етапі навантаження за кімнатної температури, проте недостатньо покращуючи, в порівнянні з іншими зразками, проковзування частинок за високої температури.

За даними з таблиці 4.2 можна побудувати залежність густини зразків від температури їхнього спікання (рис. 4.3).

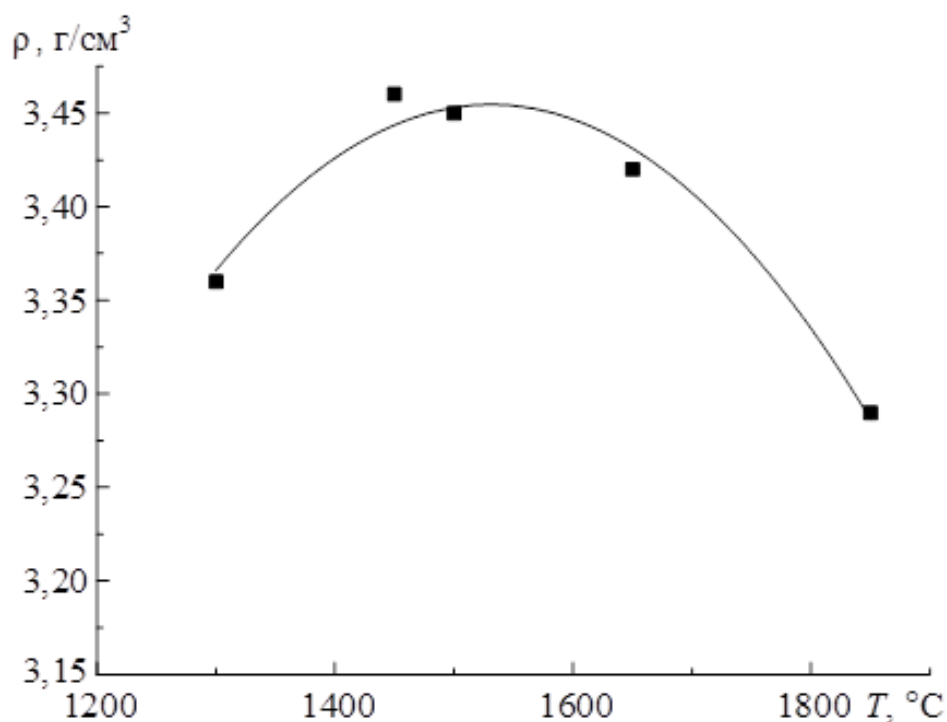


Рисунок 4.3. Залежність густини алмазних композитів від температури спікання за тиску 8 ГПа

Зразки № 2 і № 3 дуже подібні за значеннями густини. Проте, значення відкритої пористості зразка № 3 трішки нижче за відкрити пористість зразка № 2. Можна припустити, що це вказує на різну ступінь графітизації зразків.

Відповідно до рисунку 4.3 та з доповненнями з таблиці 4.2 можна вважати, що для досягнення максимальної густини зразків та мінімальної їхньої графітизації оптимальним буде використання параметрів спікання зразка № 2, а саме спікання за тиску 8 ГПа та температури 1500 °С [109].

Для прикладу, оптимальна температура спікання композитів з алмазних порошків, синтезованих в системі Ni–Mn–C, що не вкриті титаном, становить $1800 \pm 50^\circ\text{C}$, проте їхня густина не перевищує значення $3,4 \text{ г/см}^3$ [52], що є близьким до густини першого зразка, спеченого за температури 1300 °С.

Відтак, можна прийти до висновку, що покриття з титану на алмазних частинках, маса якого незначна в порівнянні з масою частинок, суттєво впливає на процес їхнього ущільнення за високої температури та тиску, внаслідок цього знижуючи оптимальну температуру, за якої досягається максимальне значення густини отриманого композита.

Подальші дослідження методами електронної мікроскопії елементного складу та структури полікристалів, одержаних за температури 1650 °С (рис. 4.4) та 1300 °С (рис. 4.5), показали, що після нанесення титану на поверхню зерен алмазу він рівномірно розподілився в об'ємі спечених композитів, заповнюючи простір між частинками алмазу [109].

Проте, в деяких випадках в об'ємі композитів можуть формуватися тріщини (рис. 4.4 *а*), спричинені залишковою напруженістю в полікристалах, через чинники зазначені вище (рис. 4.2), а також через можливу подальшу графітизацію, що завдяки збільшенню об'єму матеріалу у вже заповнених порах може руйнувати композит ще за дії високої температури, з подальшим «залікуванням» тріщини карбідом титану, дрібними частинками алмазного порошку та домішками, що формує однорідну структуру [110], порівняно зі структурою композиту (рис. 4.4 *б*).

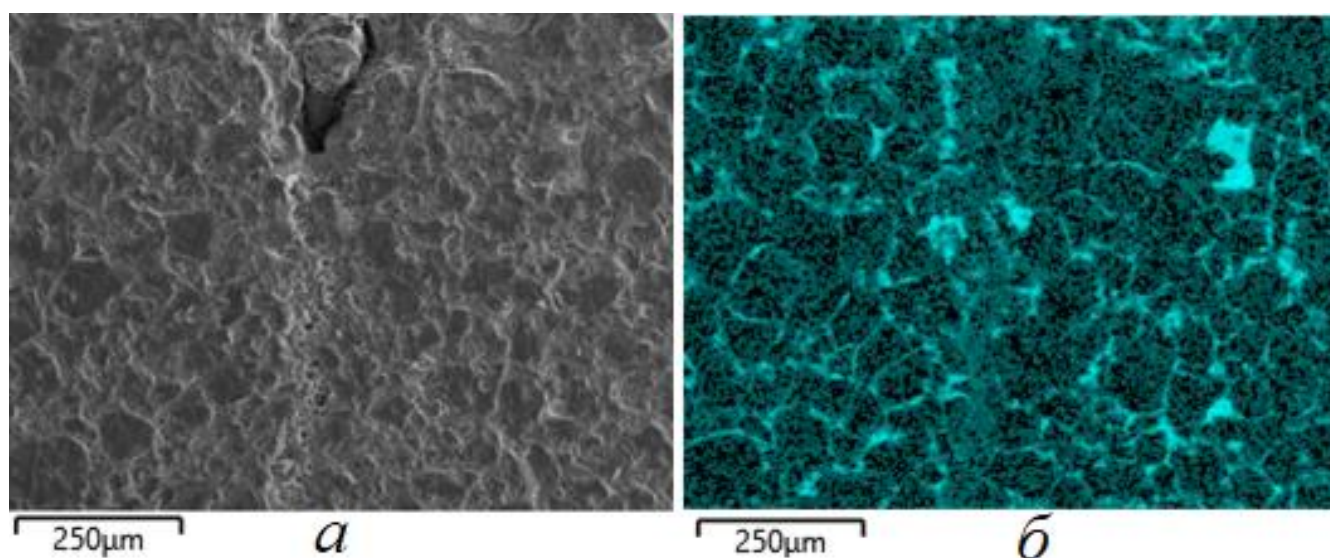


Рисунок 4.4. Розподіл титану та структура алмазного композита системи Mg-Zn-B-C зразка № 3. Зображення у відбитих електронах (*a*), та характеристичному випромінюванні Ti K_{α} (*б*)

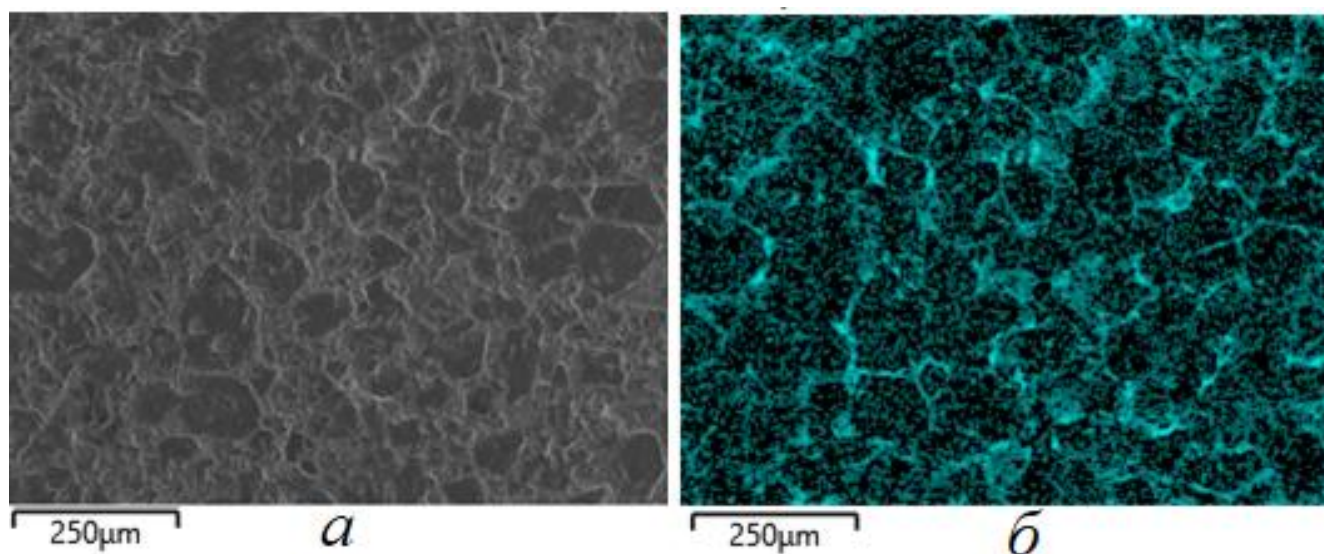


Рисунок 4.5. Структура (*a*) та розподіл титану (*б*) алмазного композиту системи Mg-Zn-B-C спеченого за температури 1300°C та часу 20 с (зразок № 1)

Також варто зазначити, що дослідження структури показують, що композити складаються з крупних частинок алмазу, які утворюють їхній каркас, а продукт дроблення та маленькі частинки знаходяться в порожнинах цього каркасу з титаном, який в цьому випадку є заповнювачем простору між ними.

4.3 Кінетика ущільнення порошків вкритих титаном

В наступній частині праці, параметри спікання зразка № 2 з табл. 4.2, які було визначено як оптимальні були використані для проведення дослідження з кінетики ущільнення алмазних порошків, вкритих титаном. Після спікання композитів їхню густину було виміряно методом гідростатичного зважування. Результати досліджень занесено в таблицю 4.3. Варто зазначити, що зразок № 3 в таблиці 4.3 та зразок № 2 з таблиці 4.2 є одним і тим самим композитом.

Таблиця 4.3. Густина та умовна пористість алмазних композитів, спечених за тиску 8 ГПа, різної тривалості спікання та температури $1500 \pm 50^\circ\text{C}$.

№	Температура спікання T , $^\circ\text{C}$	Тривалість спікання t , с	ρ , г/см^3	Умовна пористість, %	Відкрита пористість, %	Частка відкритих пор, %
1	1550	5	3,28	7,05	4,66	66
2	1450	10	3,44	2,6	1,22	47
3	1500	20	3,45	2,18	0,72	33
4	1550	30	3,37	4,51	1,52	34
5	1450	30	3,46	2,00	0,72	36
6	1500	45	3,41	3,37	1,91	57

Густина зразків №2, №3 та №5 є найвищою з усіх зразків, та близькою у всіх трьох зразків, незважаючи на значну відмінність у тривалості спікання в зразків № 2 та № 5. Проте, максимальне значення густини має саме зразок з тривалістю 30 с спікання. Хоча тривалість і час та температура спікання цих зразків дещо відрізняється (1450°C для зразків № 2 та № 5, та 1500°C для № 3), проте їх умовна пористість однаково низька і знаходиться в діапазоні від 2 до 2,6 % за об'ємом зразка, через що вплив капілярних сил має більший вплив на значення відкритої пористості. Згідно цього припущення можна пояснити доволі значну частку відкритої пористості зразка № 2, яка становить 47 % від його умовної пористості.

Проте тенденція збільшення закритості пор зі збільшенням тривалості спікання зберігається: так, у зразків № 3-5 частка відкритої пористості становить лише 33-36 %. Отже, за температури 1500 ± 50 °C збільшення тривалості спікання від 10 до 30 с викликає незначне зростання густини та продовження процесу графітизації, хоча це й повільний процес. Зразок № 6, що спікався впродовж 45 с за температури 1500 °C, має меншу густину, імовірно, через незначну графітизацію в порівнянні зі зразком № 2, спеченим за аналогічної температури впродовж меншого часу. Хоча, навіть за такої тривалості спікання густина цього зразка є вищою за густину зразків, спечених з алмазних порошків без добавок [52].

Також, для підтвердження ефективності титанового покриття, можна навести приклад з кінетикою ущільнення порошку несортваного продукту перекристалізації системи Mg-Zn-C (рис. 4.6), з температурою спікання полікристалів 1800°C [110], яка є оптимальною для максимального ущільнення під час спікання алмазних порошків без будь-яких домішок та покриттів. Тиск під час спікання обох композитів становив 8 ГПа.

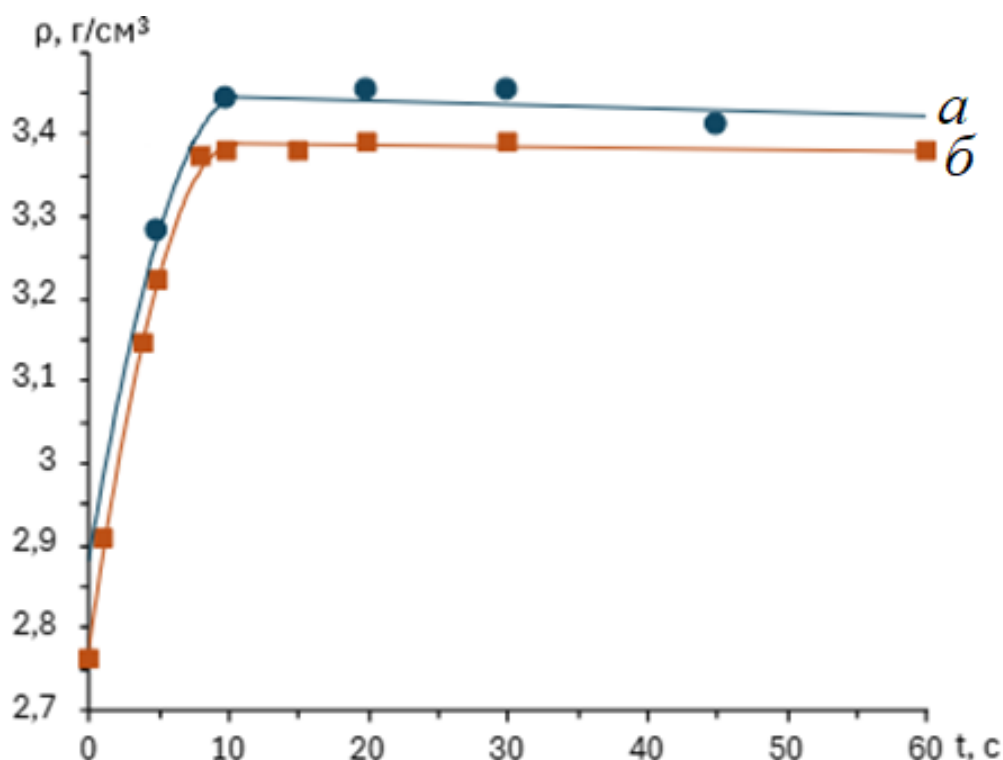


Рисунок 4.6. Залежність густини зразків алмазних полікристалів від тривалості їхнього спікання. Полікристали Mg-Zn-B-C спечені за температури 1500°C з титановим покриттям (а), та Mg-Zn-C за температури 1800°C без покриття (б)

Отже, нанесення покриття титану 2,5 % за масою на поверхню частинок алмазу значно інтенсифікує процес спікання, покращуючи ущільнення композитів на початку процесу, водночас знижуючи температуру спікання, за якої досягається максимальний рівень ущільнення, від 1800 °C (в порівнянні зі спіканням без добавок) до 1450-1500 °C.

Одним з чинників інтенсифікації спікання зразків може бути зниження взаємного тертя між частинками завдяки титановому прошарку між кожною з них, під час їхнього проковзування в процесі навантаження в АВТ, та на стадії спікання за високої температури. В розділі 3.3 зазначено, що внаслідок цього збільшується рівень ущільнення алмазного порошку під дією високого тиску за кімнатної температури.

Попередні експерименти проведені іншою групою дослідників [111], показують що напилення у вакуумі титану на алмазні частинки за температур ≤ 1100 °C, сприяє утворенню карбїду титану на межі поділу алмаз-титан. Також, в праці [112] встановлено, що процес графітизації алмазу прискорюється в присутності металів та в поєднанні з киснем. Оскільки максимальної густини полікристалів було досягнуто за температури 1450-1500 °C, можна припустити, що подальше підвищення температури сприяє утворенню безпористої структури за високого тиску, проте стовідсоткове заповнення пор алмазного каркасу іншою фазою, яка має нижчий за алмаз модуль Юнга, викликає підвищення рівня напружень в алмазному каркасі. Це може призвести до утворення мікротріщин в утвореному алмазному композиті на етапі охолодження та розвантаження комірки високого тиску та, відповідно, збільшення пористості. Для перевірки даних припущень потрібно проводити подальші дослідження.

4.4 Елементний аналіз та рентгенівські фазові дослідження алмазних композитів

Дослідження фазового складу спечених за температури 1450 °C алмазних полікристалів з титановим покриттям показали наявність чотирьох фаз (рис. 4.7.).

Серед цих чотирьох фаз, найбільшою за інтенсивністю дифракції є алмаз, оскільки він є основним елементом полікристала. Окрім алмазу, дифрактометричні дослідження виявили наявність невеликої кількості фаз, в порядку зростання інтенсивностей: хімічна сполука TiC; альфа-титан; поліморфна модифікація рутилу, брукіт (TiO_2).

Оскільки з наведених вище фаз в суміші порошку присутній був лише чистий титан та алмаз, можна зробити висновок, що фази TiC та брукіту утворились за високої температури в процесі спікання алмазного композита, до того ж наявність оксиду титану підтверджує розрахунки розділу 3.2, в якому зазначено, що до певної граничної температури титанове покриття є сорбентом кисню в цій системі, ізолюючи від нього алмаз, що сповільнює процес графітизації, або навіть запобігає йому.

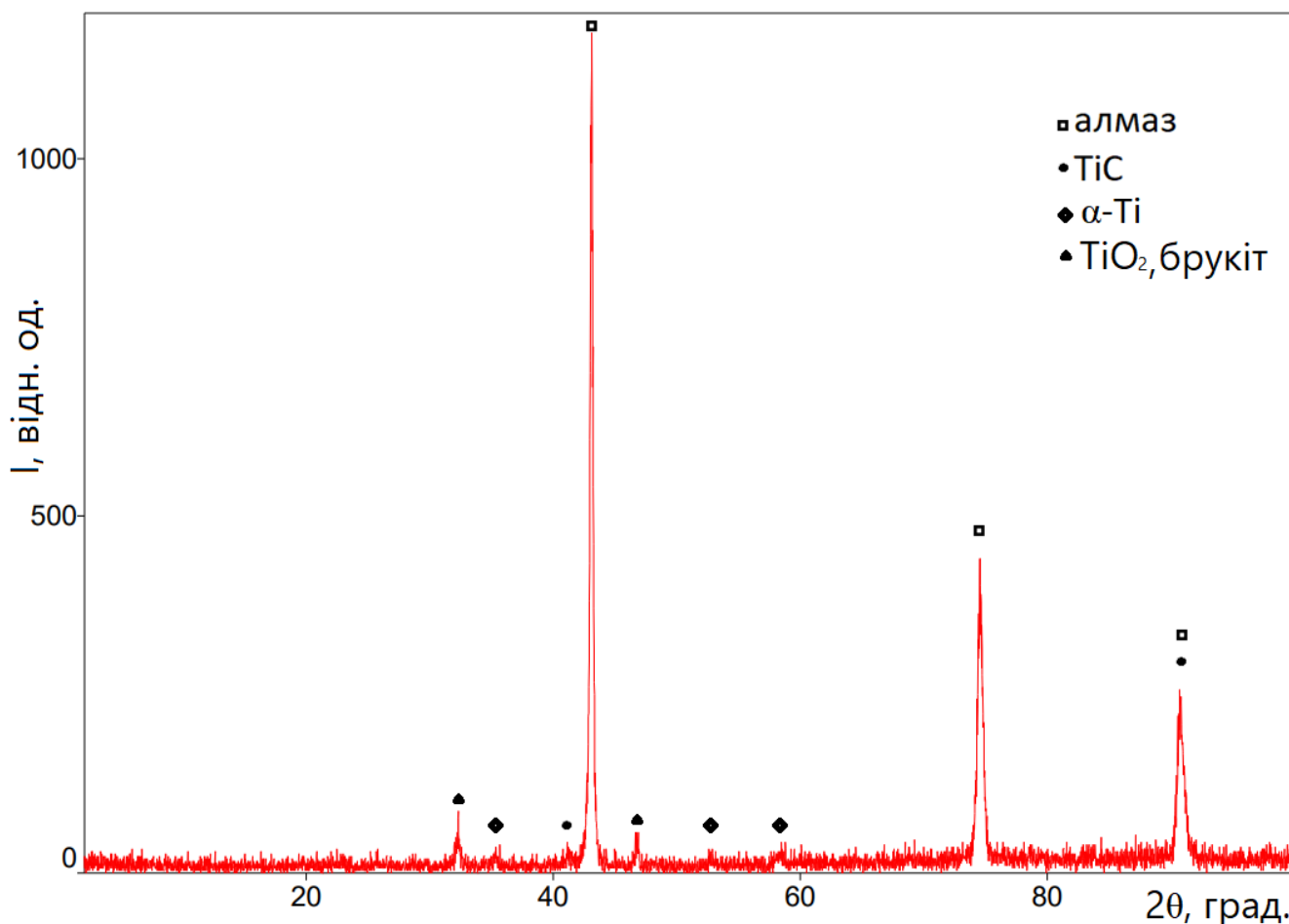


Рисунок 4.7. Дифрактограма поверхні алмазного полікристала, спеченого за тиску 8 ГПа, температури 1450 °C та тривалості 20 с з порошку алмазу системи Mg-Zn-B-C з Ti покриттям

Для підтвердження цього припущення, в подальшому алмазні полікристали було сформовано за вищих температур (рис. 4.8). Проведені дослідження показали, що за підвищення температури спікання композитів кількість неалмазного вуглецю зростає до такого рівня, що присутність титану вже не може запобігати процесу графітизації, що відображено на рис. 4.8.

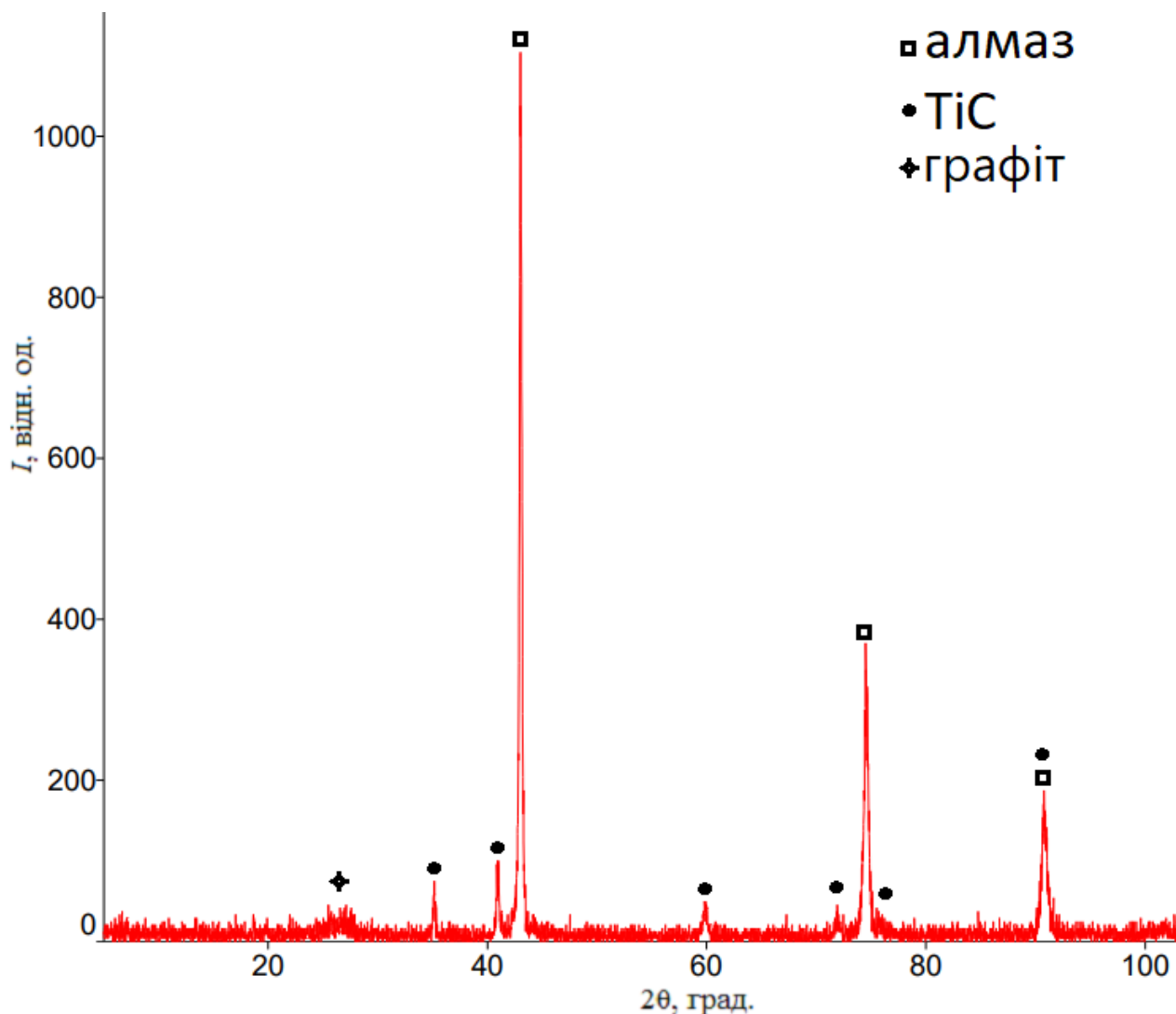


Рисунок 4.8. Дифрактограма поверхні зразка алмазного композита, спеченого за тиску 8 ГПа, температури 1800°C та тривалості 20 с з порошку алмазу системи Mg-Zn-C з титановим покриттям

Ймовірно, за температур вище 1700 °C, на що опосередковано також вказують дані з табл. 4.2, відбувається розпад оксиду титану, через що й відбулось зникнення його піків, та подальша реакція титану з вуглецем, до моменту поки не відбудеться повне зникнення чистого титану в суміші. Після того як весь титан стає

хімічно зв'язаним, можна припустити що подальше спікання, або ж підвищення його температури спричиняє лише поступову графітизацію алмазних частинок.

Підтвердженням цієї гіпотези є подальші дослідження спікання за 1850 °С порошку алмазу системи росту Mg-Zn-B-C з титановим покриттям (рис. 4.9). Згідно рисунка можна зазначити, що інтенсивність відображень від фаз графіту та TiC дещо підвищилась в порівнянні зі спіканням за температури 1800°С, а пік графіту став чіткішим та менш подібним до гало, зменшивши свою ширину, що може вказувати на впорядкування кристалічної будови та наближення до усталеного в графіті параметру ґратки. Навпаки, піки TiC стали ширшими, що може вказувати на спотворення параметра кристалічної ґратки, можливо, через її пересичення вуглецем.

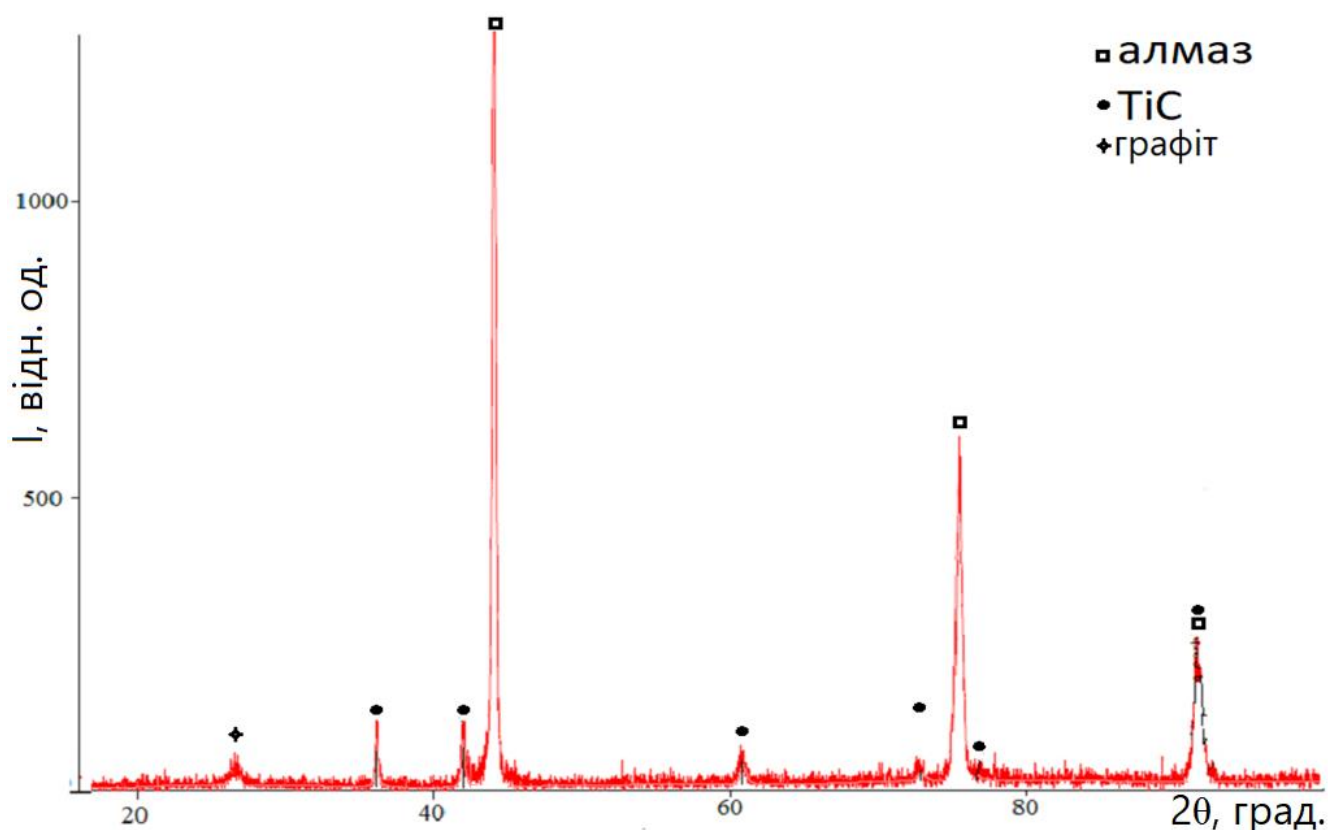


Рисунок 4.9. Дифрактограма зразка алмазного композита спеченого за 8 ГПа, 1850 °С та 20 с з порошку системи Mg-Zn-B-C з титановим покриттям

Окрім визначення оптимальної температури спікання за значеннями густини зразків результати досліджень методами рентгенівського фазового аналізу є ще одним підтвердженням оптимальних умов спікання алмазних порошків, вкритих

титаном, а саме: тривалості часу спікання 10-20 с, температури спікання 1450-1500 °С.

Після хімічного очищення продукту перекристалізації та подальшої ситової класифікації алмазного порошку системи росту Mg-Zn-C та Mg-Zn-B-C в сумішах, окрім самих алмазних частинок, були виявлені частинки, які за зовнішнім виглядом значно відрізнялись від алмазного порошку, ймовірно, вони не були видалені під час хімічного очищення продукту перекристалізації. Ці частинки, хоч і в невеликих кількостях, містяться у всіх зразках порошків та полікристалів алмазу систем росту Mg-Zn-B-C та Mg-Zn-C, що досліджувались в цій праці. Масова частка цих частинок недостатня для їх виявлення дифрактометричними методами досліджень, проте є можливим проведення аналізу їхнього елементного складу методом ЕРС. Результати аналізу наведено в таблиці 4.4. Частинки бруду було наліплено на електропровідну липку стрічку на вуглецевій основі (рис. 4.10), відтак в результатах аналізу домінуючим елементом буде вуглець, оскільки він є елементом підкладки.

Варто зазначити, що ЕРС аналіз на наявному обладнанні погано виявляє легкі елементи періодичної таблиці, які легше вуглецю, тому волосоподібна структура на рис. 4.10, якій належать спектри 3, 8 й 9, відповідно аналізу основними елементами має кисень та нітроген, проте є твердою речовиною, через ймовірну наявність в ній більш легких елементів, можливо, бору, берилію або літію. Оскільки бор є природньою домішкою в графіті та алмазі, а також одним з компонентів в системі росту Mg-Zn-B-C, можна припустити, що на спектрах 3, 8 та 9 бракує саме бору.

З таблиці 4.4 легко бачити, що в майбутніх композитах, сформованих з наявного очищеного продукту перекристалізації в невеликих кількостях можуть бути присутні: кисень, нітроген, фтор, натрій, алюміній, кремній, сірка, хлор та залізо.

Дослідження елементного складу композитів за незначних збільшень під час розгляду структури полікристалів, сформованих за температури 1650 °С (рис. 4.11) та 1300 °С (рис. 4.12) з порошків з титановим покриттям на поверхні,

підтверджують наявності невеликих кількостей кремнію, алюмінію кальцію та кисню за майже повної відсутності в тріщині карбону.

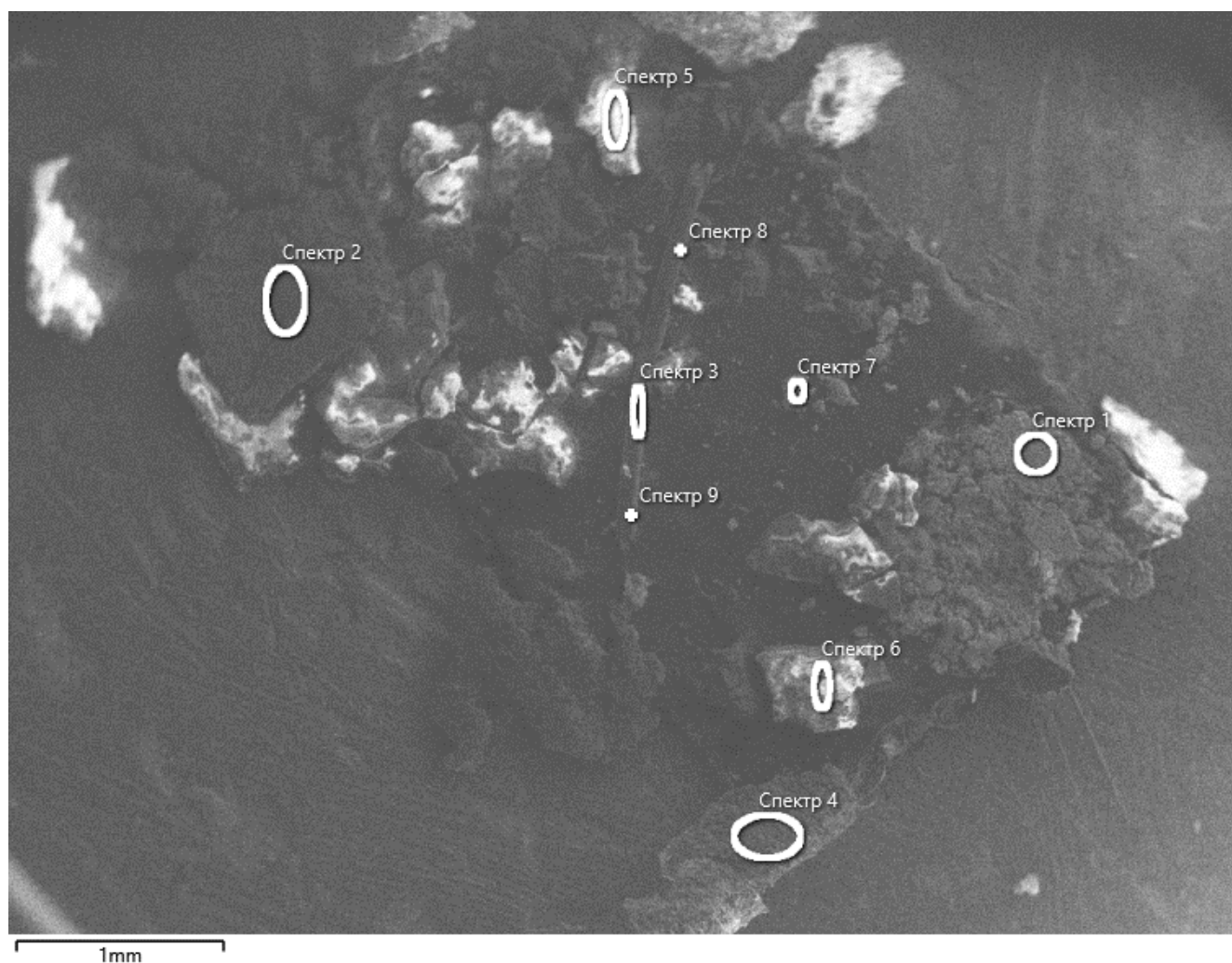


Рисунок 4.10. Візуальний вигляд найбільших частинок бруду, що містяться в сумішах продукту перекристалізації після хімічної очистки. Номери спектрів відповідають номерам в таблиці 4.4.

Таблиця 4.4. Елементний склад частинок бруду з порошків алмазу систем росту Mg-Zn-C та Mg-Zn-B-C. Чисельні значення вмісту елементів в кожному зі спектрів вказано у масових відсотках.

Елемент	Спектр 1	Спектр 2	Спектр 3	Спектр 4	Спектр 5	Спектр 6	Спектр 7	Спектр 8	Спектр 9
C	17.40	77.03	49.47	84.68	19.81	17.13	15.63	49.02	50.63
N			15.19					18.63	14.06
O	34.53	17.95	29.66	13.15	44.04	47.56	23.12	29.89	32.18

F					3.89	4.19			
Na			0.54		0.75				
Al	3.65	0.83		0.58			1.77		
Si	3.11	0.77	0.37	0.55	30.40	31.11	2.27		0.42
S		3.41	3.76	1.04				2.03	2.12
Cl			1.01		1.12			0.44	0.59
Fe	41.30						57.22		

Окрім цього, розподіл елементів домішок вказує на те, що окрім механізму формування тріщин через заповнення пор карбідом титану та графітом, як зазначено в розділі 4.2, другим чинником формування цих тріщин можуть бути неконтрольовані домішки, наявні в полікристалах навіть після хімічного очищення, оскільки ці домішки, а особливо кремній, який стрімко розширюється під час охолодження та після припинення дії високого тиску на композит [44].

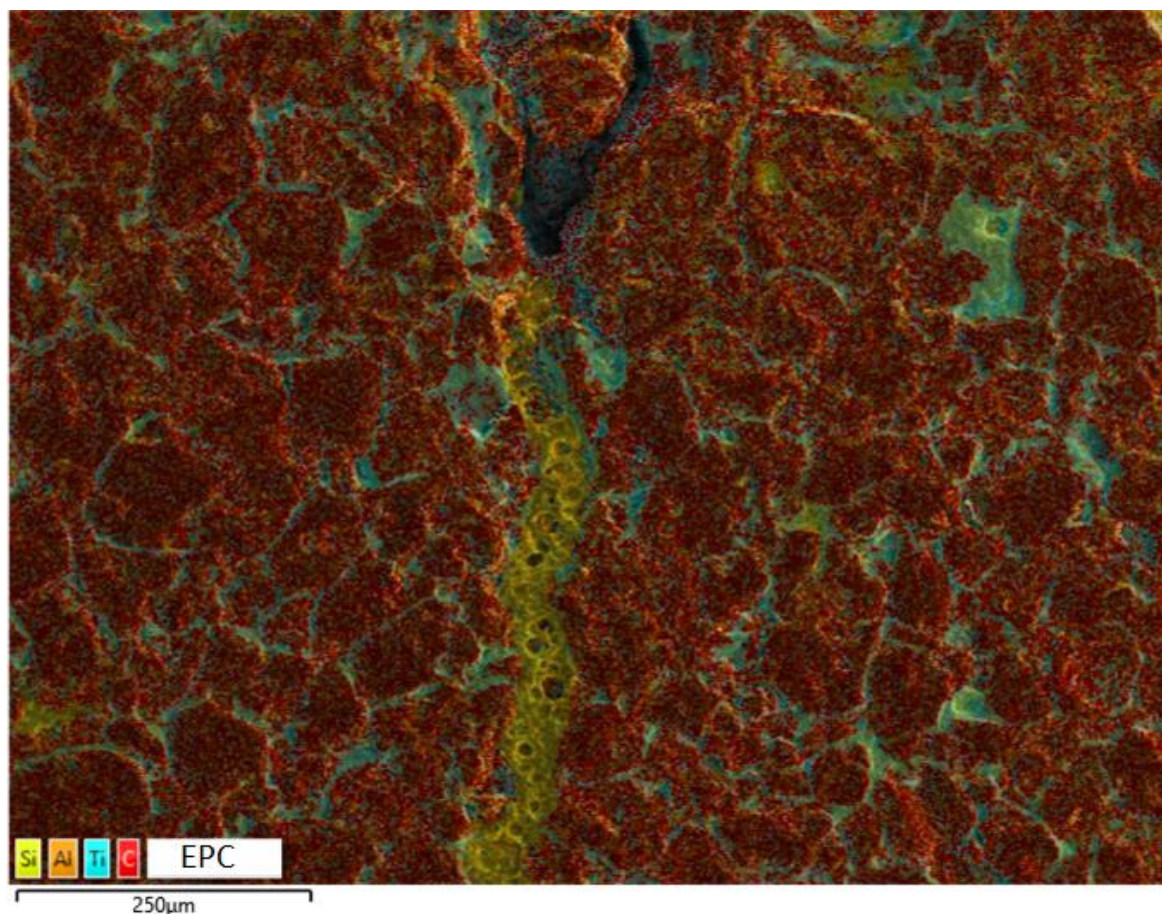


Рисунок 4.11. Дослідження елементного складу композита, сформованого за температури 1650 °C з порошку алмазу системи Mg-Zn-B-C

На рис. 4.13 наведено додаткові розподіли елементів кремнію, кисню та алюмінію, з яких легко бачити що їх концентрація збільшена саме в області сформованої тріщини.

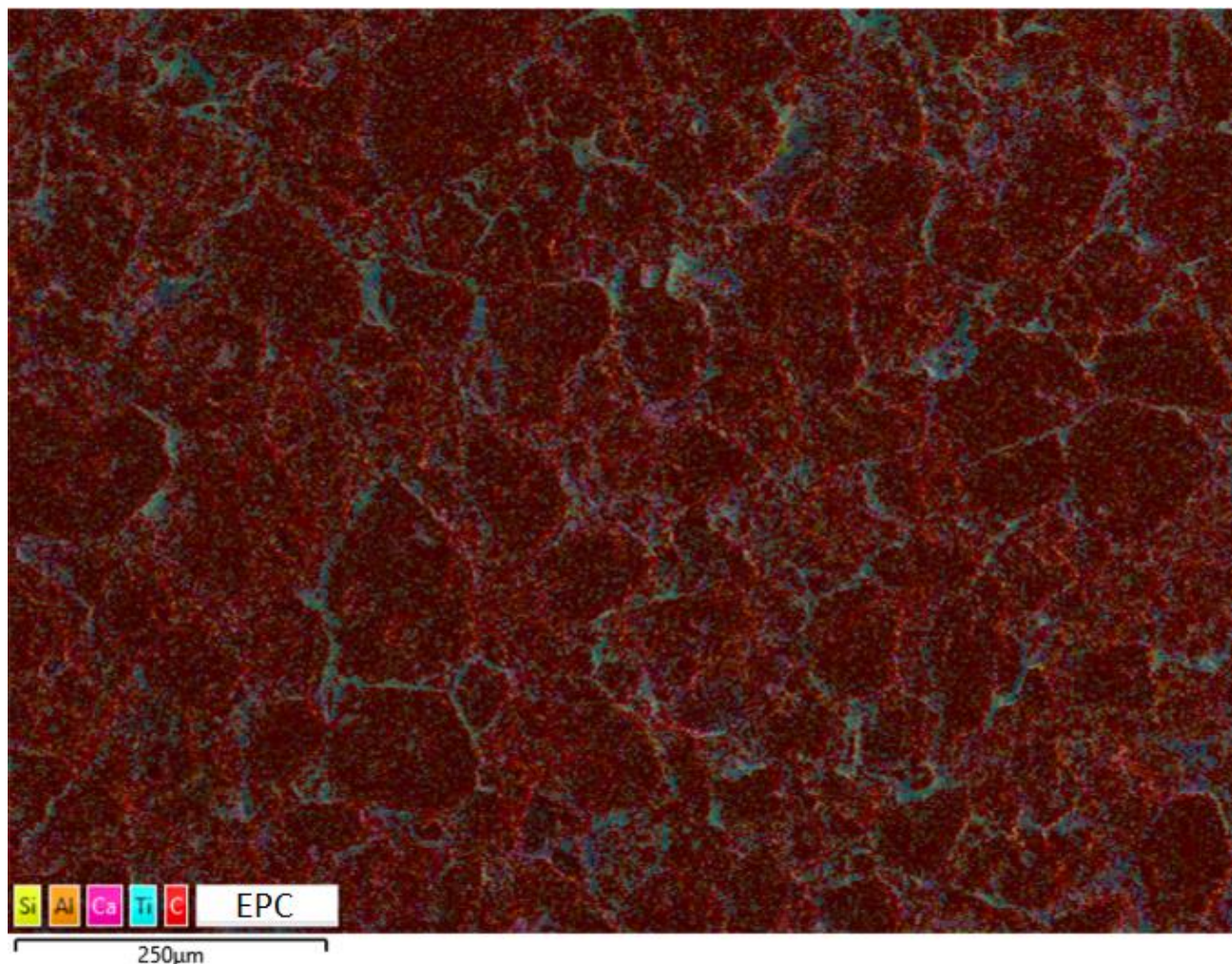


Рисунок 4.12. Дослідження елементного складу композита, сформованого за температури 1300 °C з порошку алмазу системи Mg-Zn-B-C.

Окрім елементів неконтрольованих домішок при детальному розгляді окремих частинок алмазного порошку виявлено незначну кількість металів-розчинників цієї системи, які застосовувались як каталізатори процесу перекристалізації, а саме магній та цинк, які виходили на поверхню алмазних монокристалів та при спіканні разом з титановим покриттям могли заповнювати пори між частинками. Елементний склад однієї з таких ділянок (рис. 4.14, спектр 4) наведено в таблиці 4.5.

Таблиця 4.5. Елементний склад ділянки між частинками алмазу

Елемент	C	O	Mg	Ca	Ti	Fe	Zn
Вміст, %	84.01	9.14	0.24	1.58	4.57	0.20	0.26

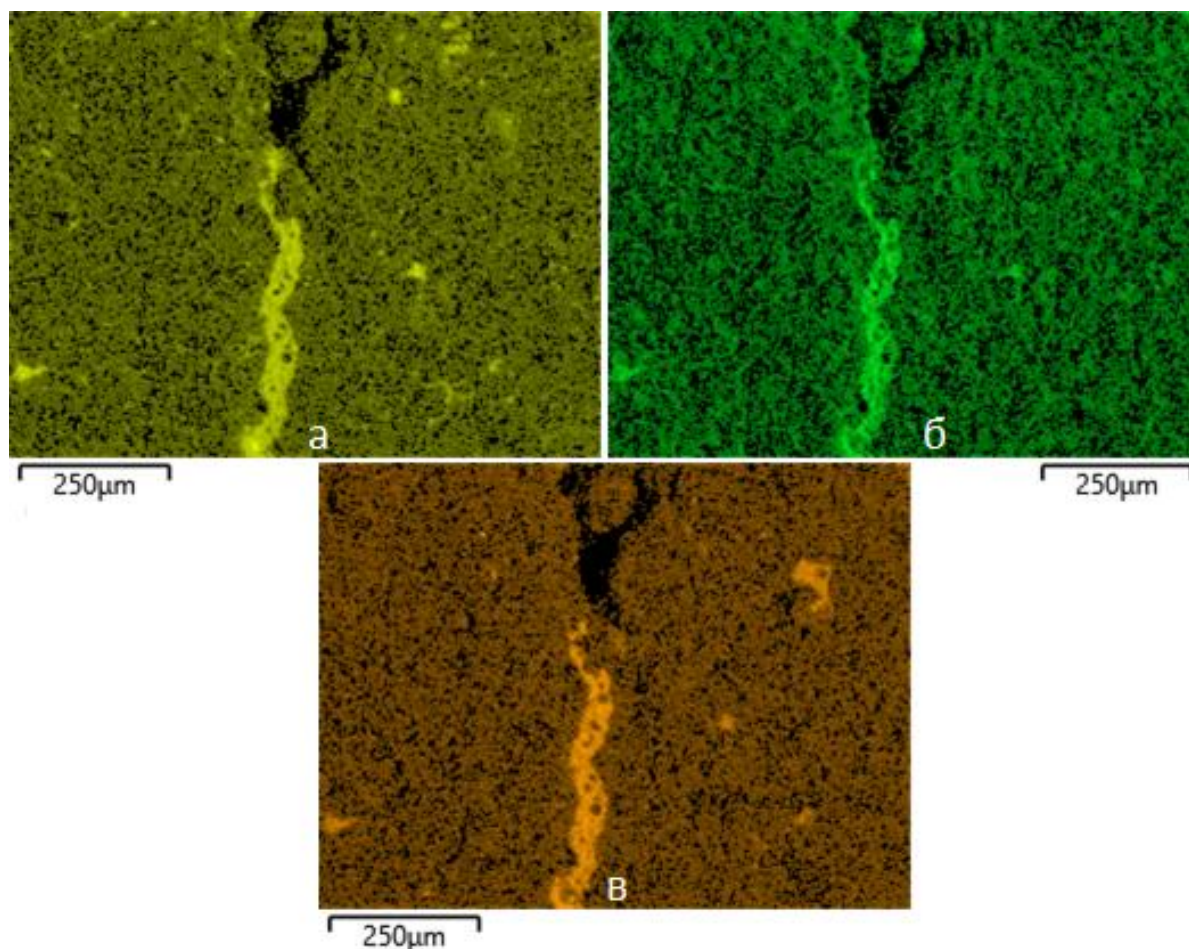


Рисунок. 4.13. Розподіли елементів кремнію (а), кисню (б) та алюмінію (в) в структурі та тріщині зразку композита з алмазу системи Mg-Zn-B-C, спеченого за температури 1650°C. Зображення сформовані в характеристичному випромінюванні Si K_{α} , O K_{α} та Al K_{α} відповідно

4.5 Дослідження зносостійкості алмазних композитів

Для дослідження та зносостійкості алмазних композитів було спечено зразки з алмазного порошку системи Mg-Zn-C з титановим покриттям за тиску 8 ГПа, температури 1500 °C упродовж 20 с. Для порівняння двох систем росту було підготовлено некласифікований продукт перекристалізації системи Ni-Mn-C з

нанесеним титановим покриттям на його поверхню, який спікався в аналогічних режимах. Після проходження ситової класифікації продукт перекристалізації системи росту Ni-Mn-C має зерновий склад наведений в табл. 4.6.

Таблиця 4.6. Розподіл за зернистостями алмазного порошку, перекристалізованого в системі Ni-Mn-C.

Зернистість	> 250 мкм	250/125	125/100	100/80	80/50	50/40	< 40 мкм	Разом
Масова частка, %	1,2	22,6	31,7	17,3	21,1	5,0	1,1	100

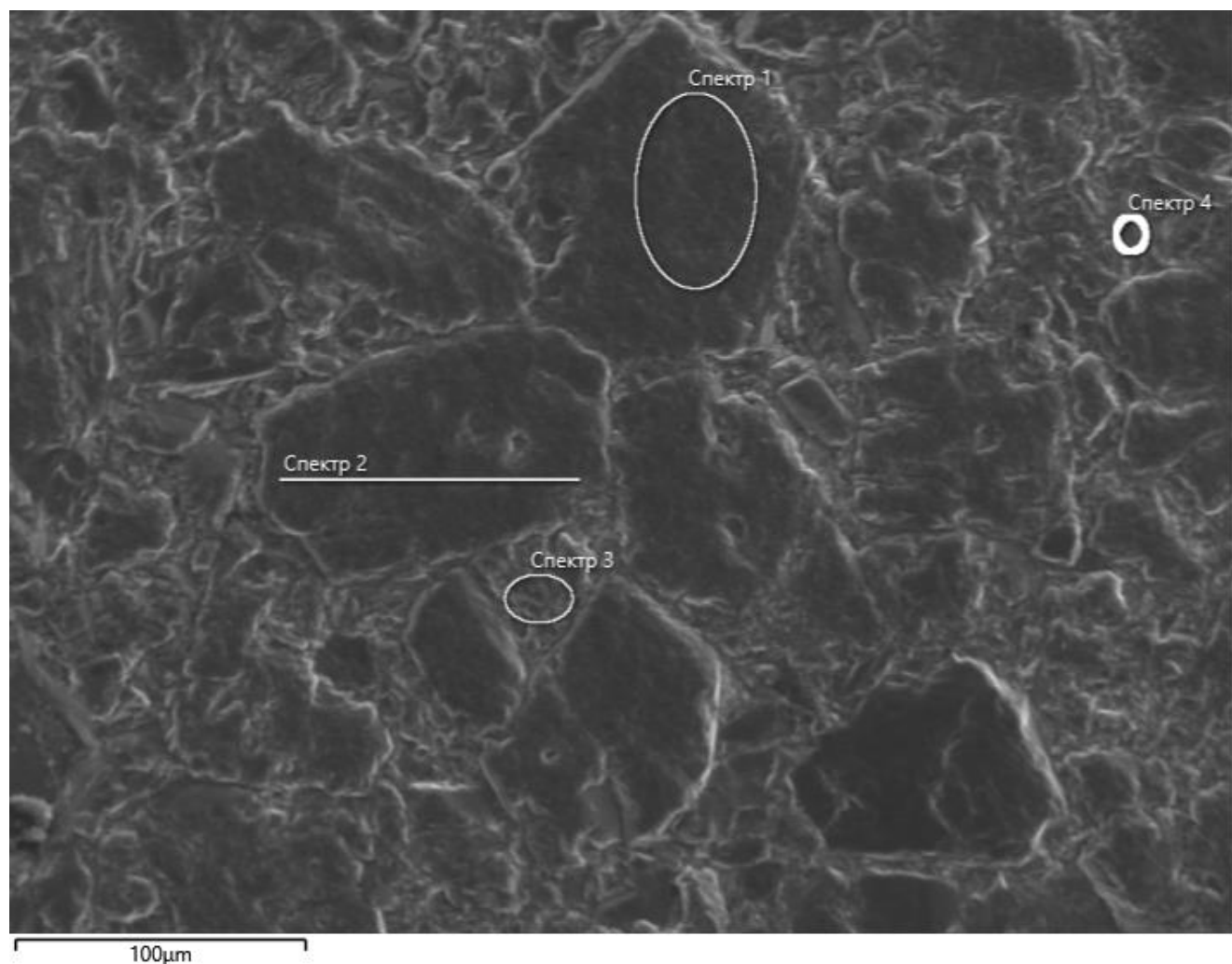


Рисунок 4.14. Зображення ділянки елементного аналізу з табл. 4.5 (спектр 4)

Використовуючи рівняння 4.5, середній розмір частинок продукту перекристалізації: $d_c = 79,6$ мкм, що на 30,5% більше за середній розмір частинок системи Mg-Zn-C, та на 28,8% за середній розмір частинок системи Mg-Zn-B-C, що може впливати на значення зносостійкості композита, оскільки зі збільшенням зернистості порошків з яких складається полікристал збільшується і його зносостійкість [70].

Під час підготовки для вимірювання їхньої твердості та зносостійкості проведено їхню попередню обточку до циліндричної форми та шліфування поверхні зразків, яке проводилось вільним абразивом на чавунному диску з додаванням води для запобігання утворення ділянок локального нагрівання, внаслідок чого до складу композитів додаються домішки присутні в воді з водогону та матеріал підкладки (чавун). Детальний результат елементного аналізу складу поверхні композитів після обточки наведено в таблиці 4.7.

Таблиця 4.7. Елементний склад композитів з алмазу системи Mg-Zn-C та Ni-Mn-C з титановим покриттям після його обточки вільним абразивом. Чисельні значення вмісту елементів вказані у масових відсотках.

Хімічний елемент	Ростова система			
	Ni-Mn-C		Mg-Zn-C	
	Номер зразка			
	1	4	2	3
C	94.27	93.30	93.70	95.23
Al	0.06	0.16	0.05	0.05
Si	0.17	0.22	0.14	0.15
Cl	0.03	0.10	0.01	0.05
K	0.04	0.10	—	0.03
Ca	0.60	0.86	0.04	0.50
Ti	1.35	1.66	1.20	1.17
Mn	0.19	0.25	0.31	0.25
Fe	2.97	2.63	4.21	2.36

Ni	0.11	0.21	0.20	0.15
W	0.21	0.25	—	—
S	—	0.03	—	—
Ba	—	0.22	0.11	—
V	—	0.05	0.02	—
Na	—	—	—	0.07

Варто зазначити, що деякі з елементів наведених в таблиці 4.7 дійсно могли потрапити в композит з водогону або ж у вигляді неконтрольованих домішок, проте такі елементи як ванадій, барій та сірку, тим більше враховуючи їхні незначні виявлені кількості, ймовірно є результатом накладення піків під час машинного аналізу спектрів, та за реальних умов можуть, ба більше, мають бути відсутніми в композитах.

Дослідження структури композитів після їх обточки показали наявність розтріскувань алмазних частинок (рис. 4.15), аналогічних рисунку 4.2.

Враховуючи, що досліджувані полікристали та полікристал з рис. 4.2 були оброблені вільним абразивом, можна дійти висновку що під час формування композитів з рівнем ущільнення, близьким до 100%, контроль процесів спікання та обробки зразків має бути більш ретельним, в порівнянні з композитами, в яких рівень ущільнення є меншим за 97%, оскільки присутність навіть малих кількостей неконтрольованих домішок та надлишкова графітизація чи утворення нових фаз між частинками алмазного порошку можуть призводити до руйнування частинок, або ж композита загалом навіть на етапі підготовки зразків на кшталт обробки вільним абразивом.

Після обточки та шліфування полікристалів були проведені вимірювання твердості за Віккерсом. Під час проведення вимірювань діаметр відбитка індентора не перевищував 14,5 мкм, що є значно меншим за середній розмір зерен композита (рис. 4.2, 4.4, 4.5, 4.14), з яких складається його «каркас». Відтак, зіставляючи діаметр відбитка та розміри частинок, можна дійти висновку, що результати вимірювання твердості зразків у цій праці вказують саме на твердість

індивідуальних алмазних монокристалів, які складають композит, а не на інтегральну твердості всього зразка. Відтак, вимірювання твердості показали, що твердість локальних зерен у складі алмазних композитів становить 87–100 ГПа [110], що є близьким до твердості монокристалів алмазу (92 ГПа) [113].

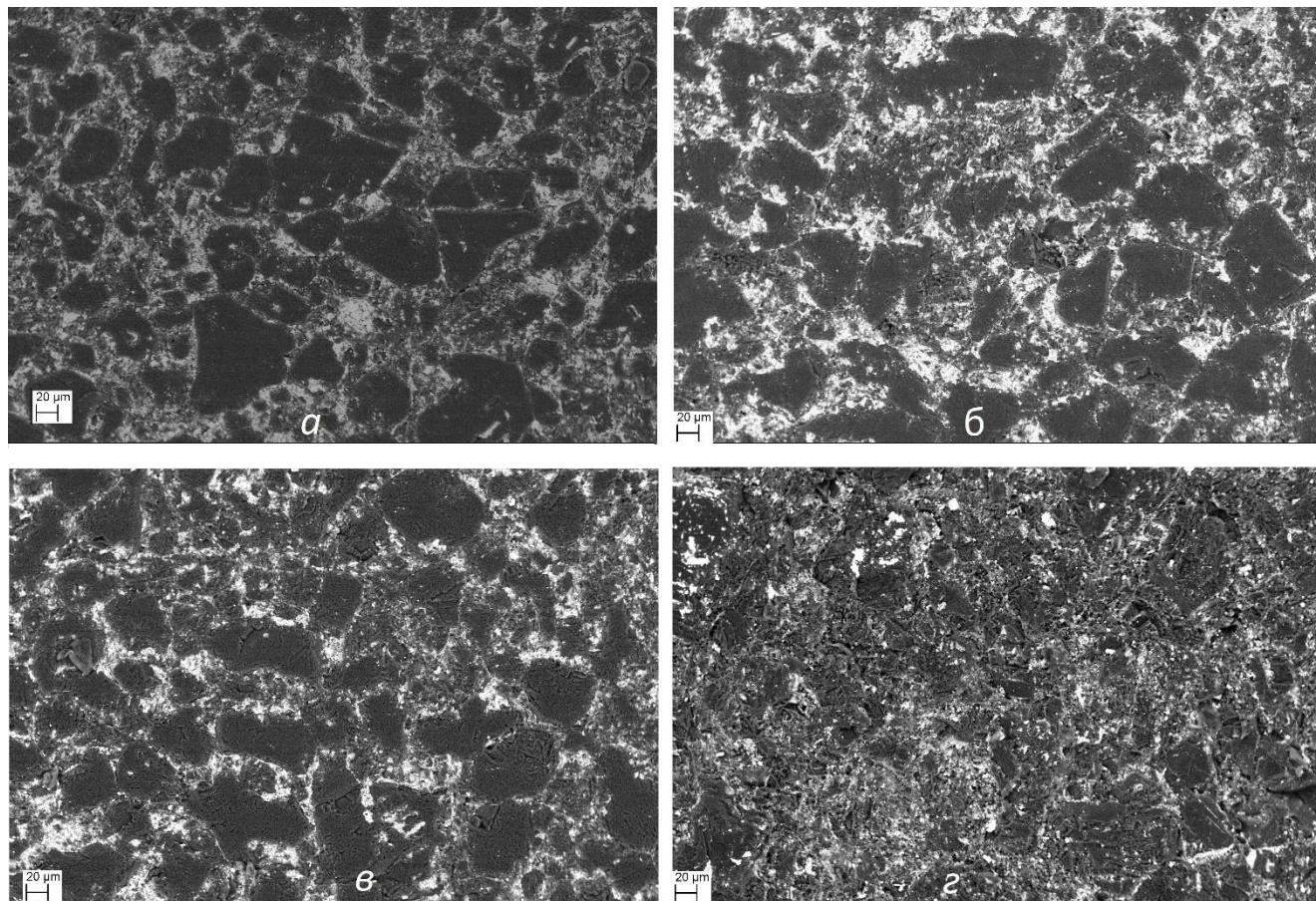


Рисунок 4.15. Зовнішній вигляд поверхні композитів системи Ni-Mn-C (№1-а, №4 -г) та Mg-Zn-C (№2-б, №3-в) після їхньої обточки вільним абразивом.

З рисунка 4.15 легко бачити, що найбільших пошкоджень зазнали частинки зразка № 4, контури яких ледь можна розрізнити на зображенні структури зразка. Зразки № 2 та № 3 зазнали подібних між собою пошкоджень, з подекуди розтрісканими зернами алмазу. Найменших пошкоджень зазнав зразок № 1, в якому під час перегляду структури в полі зору видно лише 1 або декілька розтрісканих по контуру алмазних зерен. Ступінь пошкодження алмазних частинок варто брати до уваги під час оцінки зносостійкості алмазних композитів, оскільки вже утворені до випробувань тріщини значно знижують здатність матеріалу чинити опір абразивному зношуванню під час випробувань.

Подальші випробування зносостійкості, а саме точіння гранітового керна за режимами, вказаними в розділі 2.9, показали, що зразок № 1, який зазнав менших за все пошкоджень, очікувано, краще всього чинив опір абразивному руйнуванню, зразки № 2 та № 3 зносились сильніше в порівнянні з першим зразком, а зразок № 4, який зазнав більше всього пошкоджень, зруйнувався в процесі випробувань. Загальний вигляд зразків після випробувань показано на рис. 4.16.

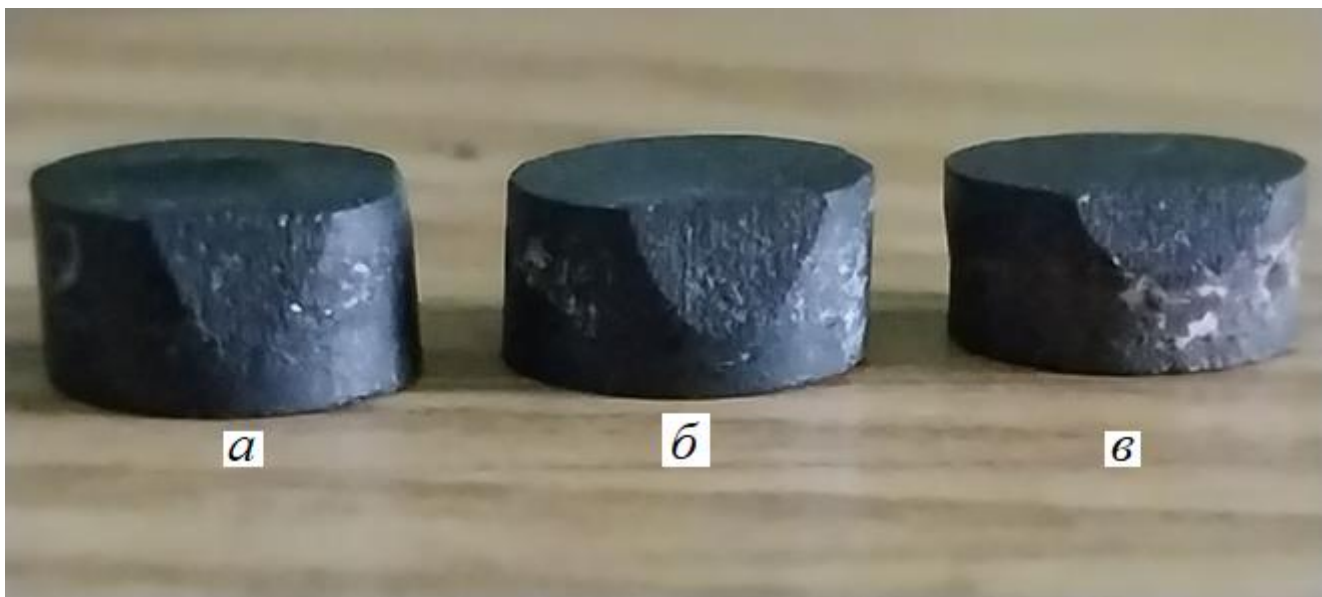


Рисунок 4.16. Зображення зразків № 1 (а), № 2 (б) та № 3 (в) після проходження випробувань зносостійкості.

Під час випробувань кожен з трьох зразків охолоджувався водою, та сточив 0,85 м гранітового керна. Після закінчення процесу точіння зразки було очищено від граніту, що покрив поверхню композитів, втім, не вдалося вичистити весь наявний граніт, оскільки деяка його частка закріпилась в порах та тріщинах полікристалів, тому можна припустити, що композити № 2 та № 3 з більшою кількістю тріщин можуть мати дещо завищені значення зносостійкості, оскільки більша кількість граніту може знаходитись в їхніх порах, збільшуючи масу та впливаючи на розрахунки. Візуальне порівняння площадок зношування робочої кромки композитів зображено на рис. 4.17.

Окрім візуального порівняння, з деякою похибкою спричиненою надлишковою масою через присутність граніту, зносостійкість зразків можна розрахувати за формулою:

$$I = \frac{m_0 - m}{0.785(D_0^2 - D^2)L}, \quad (4.6)$$

де m_0 – початкова маса зразка до випробувань, г; m – маса зразка після випробувань, г; D_0 – зовнішній діаметр керна до випробувань, см; D – зовнішній діаметр керна після випробувань; L – глибина різання, см.

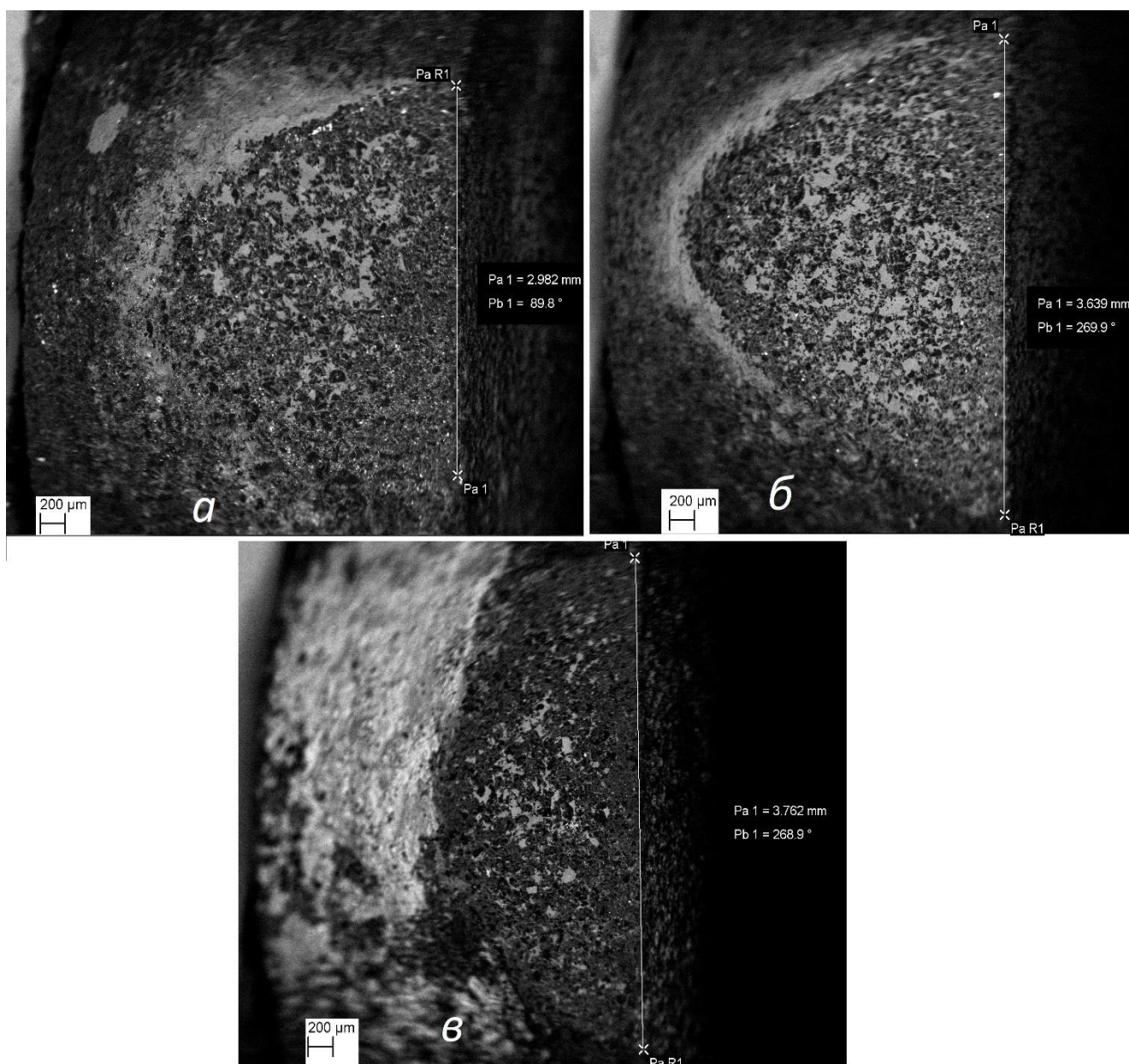


Рисунок 4.17. Зображення площадок зношування робочої кромки композитів зразків № 1 (а), № 2 (б) та № 3 (в)

Відповідно розрахунків маємо значення зносостійкості: композит № 1 (алмаз системи росту Ni-Mn-C) – $I = 1,6 \times 10^{-4} \text{ г/см}^3$; композити з алмазу системи росту Mg-Zn-C № 2 – $I = 4,2 \times 10^{-4} \text{ г/см}^3$ та № 3 – $I = 6,0 \times 10^{-4} \text{ г/см}^3$, відповідно. Щодо зразка № 3 варто зазначити, що з усіх трьох композитів в його об'ємі знаходиться більше всього граніту, тож реальні значення зносостійкості можуть дещо відрізнятись від обчислених.

Оскільки зразок № 1 отриманий з алмазу системи росту, що містить метали групи заліза, та зразки № 2 і № 3 отримані з алмазу системи росту, що цих металів не містить, зважаючи на те що значення всіх трьох композитів є одного порядку, та процес випробувань супроводжувався охолодженням водою з водогону, можна припустити, що навіть за наявних сильніших руйнувань у композитів з алмазу системи Mg-Zn-C, порівняно зі зразком з найменшим ступенем руйнувань (алмаз системи Ni-Mn-C), абразивне зношування цих трьох зразків може бути набагато подібнішим за умов відсутності охолоджувальної рідини, оскільки нікель, що залишився всередині пор частинок зразка № 1 є каталізатором зворотної перекристалізації алмаз=>графіт за атмосферного тиску під час нагрівання, спричиненого точінням гранітового керна.

Порівнюючи отримані композити з дослідженням [70], в якому були сформовані алмазні композити з порошку алмазу системи Ni-Mn-C, а саме порошку марки АС 160 400/315 без покриття, з магнетронним покриттям вольфраму та титану видно, що навіть в порівнянні з доволі пошкодженими зразки № 2 та № 3, зразки без покриття мають меншу зносостійкість, а саме $I = 7,9 \times 10^{-4} \text{ г/см}^3$. Втім, за порівнянні зі зразками з вольфрамовим покриттям, величини зносостійкості мають близькі значення, а саме W – $I = 4,0 \times 10^{-4} \text{ г/см}^3$ та Ti – $I = 2,9 \times 10^{-4} \text{ г/см}^3$, що вказує на те, що навіть дещо зруйновані алмазні композити, сформовані з порошків алмазу систем Mg-Zn-B-C та Mg-Zn-C вкритих титаном можуть бути дієспроможними елементами бурового інструменту.

З огляду на отримані результати можна дійти висновку що за умов суворого рівня контролю неконтрольованих домішок, використання алмазних композитів, спечених з порошків алмазу систем росту Mg-Zn-B-C та Mg-Zn-C, є доцільним для

оснащення дослідної партії різців і проведення їхніх випробувань в виробничих умовах буріння, оскільки вони мають подібні, а за певних умов (наприклад, локального бракування охолоджувальної рідини) можуть мати кращі механічні властивості в порівнянні з традиційними алмазними полікрystalами. Подальші дослідження можуть підтвердити чи спростувати це припущення.

ВИСНОВКИ

1. Титанове покриття, нанесене на поверхню алмазних порошків, знижує температуру, за якої досягається максимальне ущільнення композитів, з 1800°C для порошків без покриття, до 1500°C для порошків з покриттям.
2. Показано, що композити, виготовлені з покритого титановою плівкою алмазного порошку, краще ущільнюються в порівнянні з композитами, створеними з алмазного порошку без покриття. Це стосується як етапу набору тиску при кімнатній температурі, так і високотемпературного етапу спікання, що свідчить про покращене ковзання частинок завдяки титановому прошарку між алмазними порошинками.
3. Завдяки ізолюючим та сорбуючим властивостям титану, його нанесення на поверхню в малих кількостях запобігає взаємодії кисню, що міститься в порах, з поверхнею алмазу, а також запобігає його перетворенню на графіт та інші неалмазні фази вуглецю.
4. Під час навантаження в апараті високого тиску, в залежності від розміру порошку, що стискається, ступінь його подрібнення зростає при наборі тиску навіть за кімнатної температури, що впливає на густину та пористість зразків. Зі збільшенням розміру порошків підвищується ступінь їх подрібнення.
5. Показано, що зразки композитів, спечених з несортованого продукту синтезу, мають «каркас» з щільно з'єднаних великих алмазних зерен, пори між якими заповнюються дрібними порошинками синтезованого продукту, що сприяє підвищенню твердості та зносостійкості зразків, в порівнянні з полікристалами без добавок.
6. В разі формування композитів з рівнем ущільнення, близьким до 100 %, наявність неконтрольованих домішок та обробка вільним абразивом можуть призводити до формування тріщин в композиті та частинках алмазного порошку, відповідно.

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Eaton-Magaña, S., Hardman, M. F., & Otake, S. (2024). LABORATORY-GROWN DIAMONDS: AN UPDATE ON IDENTIFICATION AND PRODUCTS EVALUATED AT GIA. *Gems & Gemology*, 60(2).
2. Nassau, K., & Nassau, J. (1979). The history and present status of synthetic diamond. *Journal of Crystal Growth*, 46(2), 157-172.
DOI: [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(79\)90052-6](https://doi.org/10.1016/0022-0248(79)90052-6).
3. Hazen, R. M. (1999). *The diamond makers*. Cambridge University Press.
4. Liander, H., & Lundblad, E. (1955). Artificial diamonds. *Asea Journal*, 28(5-6), 97-98.
5. Sveriges Tekniska Museum. (1988). Daedalus 1988: Sveriges Tekniska Museums årsbok 1988 (J.-E. Pettersson, Ed.). Sveriges Tekniska Museum.
6. O'Donoghue, M. (2006). Gems: their sources, descriptions and identification. (*No Title*).
7. Bovenkerk, H. P., Bundy, F. P., Chrenko, R. M., Codella, P. J., Strong, H. M., & Wentorf Jr, R. H. (1993). Errors in diamond synthesis. *Nature*, 365(6441), 19-19.
8. Hall, H. T. (1960). Ultra-High-Pressure, High-Temperature Apparatus: the "Belt". *Review of Scientific Instruments*, 31(2), 125-131.
9. Bundy, F. P., Hall, H. T., Strong, H. M., & Wentorfjun, R. H. (1955). Man-made diamonds. *nature*, 176(4471), 51-55.
10. Bovenkerk, H. P., Bundy, F. P., Hall, H. T., Strong, H. M., & Wentorf, R. H. (1959). Preparation of diamond. *Nature*, 184(4693), 1094-1098.
11. Barnard, A. S. (2000). *The diamond formula: diamond synthesis--a gemmological perspective*. Butterworth-Heinemann.
12. Spear, K. E., & Dismukes, J. P. (Eds.). (1994). *Synthetic diamond: emerging CVD science and technology*. John Wiley & Sons.
13. Eversole, W. G. (1962). Synthesis of diamond (U.S. Patent No. 3,030,188). U.S. Patent and Trademark Office. <https://patents.google.com/patent/US3030188>

14. Angus, J. C., Will, H. A., & Stanko, W. S. (1968). Growth of diamond seed crystals by vapor deposition. *Journal of Applied Physics*, 39(6), 2915-2922.
15. Deryagin, B. V., & Fedoseev, D. V. (1970). Epitaxial synthesis of diamond in the metastable region. *Russian Chemical Reviews*, 39(9), 783.
16. Werner, M., & Locher, R. (1998). Growth and application of undoped and doped diamond films. *Reports on Progress in Physics*, 61(12), 1665.
17. Ōsawa, E. (2007). Recent progress and perspectives in single-digit nanodiamond. *Diamond and Related Materials*, 16(12), 2018-2022.
18. Koizumi, S., Nebel, C. E., & Nesladek, M. (2008). *Physics and Applications of CVD Diamond* WILEY.
19. Barjon, J., Rzepka, E., Jomard, F., Laroche, J. M., Ballutaud, D., Kociniewski, T., & Chevallier, J. (2005). Silicon incorporation in CVD diamond layers. *physica status solidi (a)*, 202(11), 2177-2181.
20. Kopf, R. F. (2003). State-of-the-Art Program on Compound Semiconductors XXXIX and Nitride and Wide Bandgap Semiconductors for Sensors, Photonics and Electronics IV: Proceedings of the International Symposia. The Electrochemical Society.
21. Iakoubovskii, K., Baidakova, M. V., Wouters, B. H., Stesmans, A., Adriaenssens, G. J., Vul, A. Y., & Grobet, P. J. (2000). Structure and defects of detonation synthesis nanodiamond. *Diamond and Related Materials*, 9(3-6), 861-865.
22. DeCarli, P. S., & Jamieson, J. C. (1961). Formation of diamond by explosive shock. *Science*, 133(3467), 1821-1822.
23. Khachatryan, A. K., Aloyan, S. G., May, P. W., Sargsyan, R., Khachatryan, V. A., & Baghdasaryan, V. S. (2008). Graphite-to-diamond transformation induced by ultrasound cavitation. *Diamond and Related Materials*, 17(6), 931-936.
24. Gong, Y., Luo, D., Choe, M., Kim, Y., Ram, B., Zafari, M., ... & Ruoff, R. S. (2024). Growth of diamond in liquid metal at 1 atm pressure. *Nature*, 629(8011), 348-354.
25. Eaton-Magaña, S., Shigley, J. E., & Breeding, C. M. (2017). Observations on HPHT-grown synthetic diamonds: a review. *Gems & Gemology*, 53(3), 262-284.

26. Ito, E., & Price, G. D. (2007). Theory and practice-multianvil cells and high-pressure experimental methods. *Treatise on geophysics*, 2, 197-230.
27. Hall, H. T. (1958). Ultrahigh-Pressure Research: At ultrahigh pressures new and sometimes unexpected chemical and physical events occur. *Science*, 128(3322), 445-449.
28. Полотняк, С. Б., Боримський, І. О., & Крикун, В. М. (2017). Вплив геометричних параметрів пуансонів кубічного апарату на їх напружено-деформований та граничний стан при створенні високого тиску. У Породоразрушающий і металообробний інструмент техніка і технології його виготовлення і застосування: Сб. науч. тр. (Вип. 20, с. 289-298). ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України.
29. Loshak, M. G., & Alexandrova, L. I. (2001). Rise in the efficiency of the use of cemented carbides as a matrix of diamond-containing studs of rock destruction tool. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 19(1), 5-9.
30. Brazhkin, V. V. (2007). High-pressure synthesized materials: treasures and hints. *High Pressure Research*, 27(3), 333-351.
31. Badding, J. V. (1998). High-pressure synthesis, characterization, and tuning of solid state materials. *Annual review of materials science*, 28(1), 631-658.
32. Ecodiamond. (2024). Ecodiamond technology. <https://ecodiamond.eu/ecodiamond-technology/>
33. Berman, R., & Simon, S. F. (1955). On the graphite-diamond equilibrium. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 59(5), 333-338.
34. Надтверді матеріали. Одержання та застосування. (2003). А. А. Шульженко (ред.), Монографія в 6 томах. Том 1: Синтез алмазу та подібних матеріалів (320 с.). ІНМ ім. В.М. Бакуля, ІВЦ «АЛКОН» НАН України.
35. Бакуль, В. Н., Шульженко, А. А., та Гетьман, А. Ф. (1975). Синтез алмаза (Пат. Великої Британії № 1377104).
36. Устинцев, В. М., & Крук, В. Б. (1976). Свойства алмазов, легированных бором. *Синтетические алмазы*, (2), 21-25.

37. Лаптев, В. А., Новожилов, А. И., & Самойлович, М. И. (1977). Влияние состава шихты на содержание парамагнитного азота в алмазах марки САМ. Синтетические алмазы, (4), 16-18.
38. Кацай, М. Я., & Сакович, Ю. Н. (1997). Влияния условий роста на вхождение бора в кристаллы при спонтанном алмазообразовании. Сверхтвердые материалы, (4), 6-15.
39. Надтверді матеріали. Одержання та застосування. (2004). В. М. Перевертайло (ред.), Монографія в 6 томах. Том 2: Структура та властивості НТМ, методи дослідження (287 с.). ІНМ ім. В.М. Бакуля, ІВЦ «АЛКОН» НАН України.
40. Romanko, L. A. (1997). Charge carrier trapping centers in synthetic diamond. *Diamond and related materials*, 6(11), 1674-1679.
41. Starik, S. P., Gontar, O. G., Gorokhov, V. Y., & Gorshtein, B. A. (2004). Optical characteristics of carbon coatings on silicon substrates. *JOURNAL OF SUPERHARD MATERIALS C/C OF SVERKHTVERDYE MATERIALY*, 26(6), 60.
42. Богатырева, Г. П., Крук, В. Б., Невструев Г. Ф. (1982). Термохимическая очистка алмазных микропорошков. Сверхтвердые материалы, (3), 29-32.
43. Алешин, В. Г., Смехнов А. А., Богатырева, Г. П., Крук В. Б. (1990). Химия поверхностей алмазов. Наукова думка.
44. Бочечка, О. О. (2019). Фізико-хімічні основи спікання алмазних порошків під дією високого тиску та високої температури. *К.: Наукова думка*.
45. Стасюк, Л. П., Ткач, В. М. (2013). Дослідження структури алмазно-твердосплавних пластин з підвищеною висотою алмазного шару. Подоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технологии его изготовления и применения (Вып. 16, с. 304-311).
46. Новоселова, И. А., Федоришена, Е. Н., Панов, Е. В., Бочечка, А. А., & Романко, Л. А. (2004). Электрохимическое поведение компактов из нано- и микро-дисперсных порошков алмазов в водных электролитах. Физика твердого тела, 46(4), 727-729.
47. Новоселова, И. А., Федоришена, Е. Н., Наконешная, Е. П., Бочечка, А. А., Романко, Л. А., & Свирид, Е. А. (2009). Электрофизические и электрохимические

свойства поликристаллов, спеченных из субмикронных диэлектрических алмазных порошков. Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент - техника и технология его изготовления и применения (Вып. 12, с. 341-347).

48. Новоселова, И. А., Федоришена, Е. Н., & Панов, Е. В. (2007). Электроды на основе алмазных и алмазоподобных материалов для электрохимического применения. *Сверхтвердые материалы*, (1), 32-50.

49. Бочечка, А. А., Луценко, А. Н., Соколюк, Д. В., & Торишний, В. И. (1982). О температурной зависимости электросопротивления монокристаллов синтетического алмаза. *Физика и техника высоких давлений*, (9), 61-62.

50. Свирид, Е. А., Романко, Л. А., Гаврилова, В. С., & Бочечка, А. А. (2008). Влияние условий спекания алмазного порошка, синтезированного в системе Mg-Zn-C, на электрофизические характеристики полученных поликристаллов. Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент техника и технология его изготовления и применения (Вып. 11, с. 188-191).

51. Свирид, К. А., Романко, Л. О., & Гаврилова, В. С. (2008). Електрофізичні властивості полікристалів алмазу, спечених з алмазних порошків, синтезованих в системі Mg-Zn-B-C. У Надтверді, композиційні матеріали та покриття: отримання, властивості, застосування: Тези доповідей четвертої конференції молодих вчених та спеціалістів, 15-16 жовтня 2008 р., м. Київ (с. 61). ІНМ НАНУ.

52. Назарчук, С. Н., Бочечка, А. А., Петасюк, Г. А., & Белявина, Н. Н. (2008). Особенности формирования поликристаллов при спекании под высоким давлением алмазных порошков различной дисперсности. Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент техника и технология его изготовления и применения (Вып. 11, с. 157-164).

53. D'Haenens-Johansson, U. F., Butler, J. E., & Katrusha, A. N. (2022). Synthesis of diamonds and their identification. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 88(1), 689-753.

DOI: <https://doi.org/10.2138/rmg.2022.88.13>

54. Ahmed, W., Sein, H., Ali, N., Gracio, J., & Woodward, R. (2003). Diamond films grown on cemented WC-Co dental burs using an improved CVD method. *Diamond and*

related materials, 12(8), 1300-1306. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0925-9635\(03\)00074-8](https://doi.org/10.1016/S0925-9635(03)00074-8)

55. Evans, T., & Wild, R. K. (1965). Plastic bending of diamond plates. *Philosophical Magazine*, 12(117), 479-489. DOI: <https://doi.org/10.1080/14786436508218894>

56. Howell, D., Piazzolo, S., Dobson, D. P., Wood, I. G., Jones, A. P., Walte, N., ... & Griffin, W. L. (2012). Quantitative characterization of plastic deformation of single diamond crystals: A high pressure high temperature (HPHT) experimental deformation study combined with electron backscatter diffraction (EBSD). *Diamond and Related Materials*, 30, 20-30.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2012.09.003>.

57. Element Six. (2025). Grits. <https://www.e6.com/en/products/grits>

58. Holtzapffel, C. (1846). Turning and mechanical manipulation. Holtzapffel.

59. Coelho, R. T., Yamada, S., Aspinwall, D. K., & Wise, M. L. H. (1995). The application of polycrystalline diamond (PCD) tool materials when drilling and reaming aluminium based alloys including MMC. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 35(5), 761-774. DOI:10.1016/0890-6955(95)93044-7

60. Li, G., Rahim, M. Z., Pan, W., Wen, C., & Ding, S. (2020). The manufacturing and the application of polycrystalline diamond tools—A comprehensive review. *Journal of Manufacturing Processes*, 56, 400-416. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2020.05.010>.

61. Wheeler, D. W. (2018). Applications of diamond to improve tribological performance in the oil and gas industry. *Lubricants*, 6(3), 84. DOI: <https://doi.org/10.3390/lubricants6030084>

62. Warren, T. M., & Armagost, W. K. (1988). Laboratory drilling performance of PDC bits. *SPE drilling engineering*, 3(02), 125-135. DOI:10.2118/15617-pa

63. Miyazaki, K., Ohno, T., Karasawa, H., & Imaizumi, H. (2019). Performance of polycrystalline diamond compact bit based on laboratory tests assuming geothermal well drilling. *Geothermics*, 80, 185-194.

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.geothermics.2019.03.006>

64. Hincapie-Campos, W. S., Avellaneda, D., Carrillo-Álvarez, V. M., & Olaya, J. J. (2023). Evaluation of the Wear Resistance and Electrochemical Behavior of Drill Bits for Drilling Oil and Gas Wells. *Coatings*, 13(11), 1915. DOI: <https://doi.org/10.3390/coatings13111915>
65. Jianxin, D., Hui, Z., Ze, W., & Aihua, L. (2011). Friction and wear behavior of polycrystalline diamond at temperatures up to 700 C. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 29(5), 631-638.
66. Fedoseev, D. V., Vnukov, S. P., Bukhovets, V. L., & Anikin, B. A. (1986). Surface graphitization of diamond at high temperatures. *Surface and Coatings Technology*, 28(2), 207-214.
67. Jaworska, L., Szutkowska, M., Klimczyk, P., Sitarz, M., Bucko, M., Rutkowski, P., ... & Lojewska, J. (2014). Oxidation, graphitization and thermal resistance of PCD materials with the various bonding phases of up to 800 C. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 45, 109-116.
68. Akaishi, M., & Yamaoka, S. (1996). Physical and chemical properties of the heat resistant diamond compacts from diamond-magnesium carbonate system. *Materials Science and Engineering: A*, 209(1-2), 54-59.
69. Westraadt, J. E., Sigalas, I., & Neethling, J. H. (2015). Characterisation of thermally degraded polycrystalline diamond. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 48, 286-292.
70. Бочечка, О. О., Куш, О. В., Ісонкін, О. М., Петасюк, Г. А., Чернієнко, О. І., Осіпов, О. С., Гаврилова, В. С., Боримський, О. І., & Румянцева, Ю. ю. (2023). Вплив зернового складу порошку алмазу, синтезованого в системі Mg-Zn-C, на структуру, фізико-механічні та експлуатаційні властивості полікристалів, спечених з ним за високого тиску. *Надтверді матеріали*, (5), 21-35.
71. Бугаев, А. А., Лившиц, В. Н., & Иванов, В. В. (1978). Синтетические алмазы в геологоразведочном бурении. *Наукова думка*.
72. Шульженко, А. А. (1977). Исследование изменения давления в условиях высоких температур при синтезе сверхтвердых материалов. Влияние высокого давления на вещество (с. 113-117). ИПМ АН УССР.

73. Прихна, А. І., та ін. (1978). О влиянии высокого давления на Э.Д.С. термодинамический пар в камерах типа «наковальни с углублением». Влияние высоких давлений на вещество (с. 103-108). ИИМ АН УССР.
74. Виноградов, С. А., & Доценко, В. М. (2010). Обобщение результатов испытаний горных пород на наковальнях Бриджмена с целью выбора материала контейнера АД. *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент-техника и технология его изготовления и применения*, (13), 352-357.
75. Timrov, I. (2013). *Ab initio study of plasmons and electron-phonon coupling in bismuth: from free-carrier absorption towards a new method for electron energy-loss spectroscopy* (Doctoral dissertation, Ecole Polytechnique X).
76. Герасимович, А. В. (1975). Влияние толщины заусенца на характеристики сжатия и прочность камер высокого давления. *Синтетические алмазы*, (2), 15-18.
77. Виноградов, С. А. (2003). Критерии подобия для моделирования процесса сжатия тонкого диска между плоскими наковальнями Бриджмена. *Сверхтвердые материалы*, (2), 18-25.
78. Виноградов, С. А. (2011). Анализ результатов сжатия дисков плоскими наковальнями бриджмена в рамках безразмерного анализа. *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент-техника и технология его изготовления и применения*, (14), 352-357.
79. Чернієнко, О. І., та ін. (2012). Вибір матеріалу для контейнера апарату високого тиску за характеристиками деформування на ковадлах бріджмена. У «Структурна релаксація у твердих тілах» *Збірник наукових праць* (с. 101-102). ТОВ «Фірма Планер».
80. Бакуль, В. Н., Герасимович, А. В., & Ивахненко, С. А. (1976). Зависимость напряжений сдвига литографского камня и пирофиллита от давления. *Синтетические алмазы*, (2), 25-30.
81. Лякишев, Н. П., Банных, О. А., & Рохлин, Л. Л. (1997). Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник (Т. 1). *Машиностроение*.
82. Тонков, Е. Ю. (1988). Фазовые превращения соединений при высоком давлении. Под редакцией Е. Г. Понятовского. *Металлургия*.

83. Новиков, Н. В., Федосеев Д. В., Шульженко А. А., Богатырева Г. П. (1987). Синтез алмазов. *Наукова думка*.
84. Крук, В. Б., Важнев, В. П., & Лепихова, Т. Г. (1974). Очистка синтетических алмазов от примесей. *Синтетические алмазы*, (2), 11-13.
85. Schäfer, H. (1962). *Chemische Transportreaktionen*. Verlag Chemie.
86. Van Arkel, A. E., & de Boer, J. H. (1925). Darstellung von reinem Titanium-, Zirkonium-, Hafnium-und Thoriummetall. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 148(1), 345-350.
87. Bragg, W. H., & Bragg, W. L. (1913). The reflection of X-rays by crystals. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, 88(605), 428-438.
DOI: <http://doi.org/10.1098/rspa.1913.0040>
88. List, E., Frenzel, J., & Vollstaedt, H. (2006). A new system for single particle strength testing of grinding powders. *IDR. Industrial diamond review*, (1).
89. Safonova, M. N., Petasyuk, G. A., Syromyatnikova, A. S., & Fedotov, A. A. (2011). The study of grain size distribution and morphometric characteristics of synthetic and natural diamond grinding powders. *Journal of Superhard Materials*, 33(4), 274-282.
90. Петасюк, Г. А. (2015). *Наукові основи комплексного оцінювання якості порошків синтетичного алмазу та КНБ для створення абразивного інструменту* [Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня доктора наук]. ІВЦ АЛКОН.
91. Deng, F., Yang, X., Deng, W., Zhou, L., Wang, H., & Zhang, Z. (2019). Law of crushing of diamond powders by ultra-high pressure extrusion. *Diamond and Related Materials*, 96, 25-30.
92. Бочечка, О. О., Чернієнко, О. І., Куш, О. В., Романко, Л. О., Гаврилова, В. С., Соколюк, Д. В., & Веніков, В. О. (2022). Вплив модифікації поверхні частинок алмазного нанопорошку зв'язками С-В на спікання за високого тиску нанокompозиту алмаз карбід вольфраму. *Інструментальне матеріалознавство*, (25), 219-228.

93. Bochechka, O. O., Chernienko, O. I., Kushch, O. V., Venikov, V. O. & Havrylova, V.S. (2022). Intensification of the compaction process of diamond nanopowder under high pressure and high temperature. *International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials"* (p. 104-105).
94. Britun, V. F., Oleynik, G. S., & Semenenko, N. P. (1992). Deformation processes during high-pressure sintering of the diamond powders produced by catalytic synthesis. *Journal of materials science*, 27(16), 4472-4476.
95. Weidner, D. J., Wang, Y., & Vaughan, M. T. (1994). Strength of diamond. *Science*, 266(5184), 419-422.
96. Бочечка, О. О., Чернієнко, О. І., Куш, О. В., Петасюк, Г. А., Гаврилова, В. С., Гнатенко, О. І., & Гаращенко, В. В. (2021). Вплив складу та властивостей алмазних порошків, синтезованих в системі Mg-Zn-C, на формування з них полікристалів під час спікання за високого тиску. *Інструментальне матеріалознавство*, 24(1), 237-249.
97. Коломийцев, А. И., Смирнов, В. Е., & Овчинников, А. А. (1980). Изменение зернового состава алмазных порошков под действием высокого давления. *Алмазы и сверхтвердые материалы*, (7), 4-5.
98. Бочечка, А. А. (1990). Изучение факторов, определяющих кинетику миграции жидкой фазы при спекании алмазных порошков методом пропитки. *Поликристаллические материалы на основе синтетического алмаза и кубического нитрида бора* (с. 15-24). ИСМ АН УССР.
99. Шульженко, А. А., Гаргин, В. Г., Шишкин В. А., Бочечка А. А. (1989). Поликристаллические материалы на основе алмаза. *Наукова думка*.
100. Бочечка, А. А. (1993). Разрушение частиц алмазного порошка под воздействием высокого давления. *Сверхтвердые материалы*, (5), 9-14.
101. Бочечка, О. О., Петасюк, Г. А., Чернієнко, О. І., Гаврилова, В. С., Веніков, В. О., Лямцева, А. О., & Куш, О. В. (2023). Застосування морфометричних характеристик для оцінки впливу високого тиску на алмазні порошки різного зернового складу на етапі навантаження АВТ та під час спікання. *Інструментальне матеріалознавство*, 26(1), 147-156.

102. Бочечка, А. А., Назарчук, С. Н., Гадзыра, Н. Ф., Гаврилова, В. С., & Белявина, Н. Н. (2011). Термодинамическая оценка взаимодействия в системе С-W-O при спекании нанокompозита алмаз-карбид вольфрама при высоком давлении. *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент техника и технология его изготовления и применения* (Вып. 14, с. 261-265). ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины.
103. Новиков, Н. В., Бочечка, А. А., & Назарчук, С. Н. (2012). Особенности взаимодействия между компонентами при реакционном спекании композитов алмаз карбид вольфрама и алмаз карбид кремния в условиях высокого давления. *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент техника и технология его изготовления и применения* (Вып. 15, с. 232-240). ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины.
104. Bochechka, A. A., Romanko, L. A., Gavrilova, V. S., Konoval, S. M., & Nazarchuk, S. N. (2007). Special features of sintering diamond powders of various dispersions at high pressures. *Journal of Superhard Materials*, 29(1), 17-23.
105. Успенская, К. С., Урусов, В. А., & Дерягин, Б. В. (1969). Окисление алмаза и графитированной сажи кислородом воздуха. *Теоретическая и экспериментальная химия*, 5(1), 133-134.
106. Field, J. E. (Ed.). (1979). *Properties of diamond*. Academic Press.
107. Бочечка, О. О., Куриляк, Т. О., Чернієнко, О. І., Каменських, Д. С., Филипович, А. Г., Веніков, В. О. & Лямцева, А. О. (2024). Термодинамічна оцінка взаємодії в системі С–Ті–О під час спікання за високого тиску алмазного порошку з титановим покриттям зерен алмазу. *Інструментальне матеріалознавство*, 27(1), 154–163.
108. Чернієнко, О. І., Веніков, В. О., Лямцева, А. О., Филипович, А. Г. & Бочечка, О. О. (2022). Ущільнення алмазних порошків з титановим покриттям під дією високого тиску за кімнатної температури. *Інструментальне матеріалознавство*, 25(1), 209-213.
109. Бочечка, О.О., Чернієнко, О.І., Куриляк, Т.О., Филипович, А.Г., Веніков, В.О. & Лямцева, А.О. (2023). Ущільнення за високого тиску і високої температури

алмазного порошку з титановим покриттям. *Інструментальне матеріалознавство*, 26(1), 141–146.

110. Vienikov, V. O., Bochechka, O. O., Chernienko, O. I., Osipov, O. S., Bilorusets, V. V., Liantseva, A. O., & Melniychuk, Y. O. (2025). Effect of Titanium Coating Modification of Diamond Powder Grains on the Formation of a Polycrystalline Composite under High Pressure and High Temperature. *Journal of Superhard Materials*, 47(3), 193-197.

DOI: <https://doi.org/10.3103/s1063457625030104>

111. Шарин, П. П., Акимова, М. П., & Попов, В. И. (2019). Структурно-фазовое состояние межфазной зоны алмаз-металл при металлизации алмаза переходными металлами. *Машиностроение, материаловедение*, 21(4), 5-16.

112. Ножкина, А. В., Костиков, В. И., & Дудаков, В. Б. (2012). Физико-химические процессы на межфазной поверхности алмаза с обрабатываемым материалом. *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент техника и технология его изготовления и применения* (№ 15, с. 351-358).

113. Xu, B., & Tian, Y. (2015). Ultrahardness: measurement and enhancement. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(10), 5633-5638.