

**А. Н. Соколов, А. А. Шульженко, В. Г. Гаргин,  
А. В. Котко, В. П. Брикса, Р. К. Богданов, А. П. Загора,  
М. Г. Лошак, Л. И. Александрова** (г. Киев)

## **Структура и физико-механические свойства CVD-алмаза различного кристаллического совершенства в материале гибридайт**

*Проведено сравнительное исследование субструктуры образцов CVD-алмаза различного структурного совершенства в материале гибридайт, полученном в условиях высокого давления и температуры. Изучена термостабильность материала и изменение твердости в результате формирования волекул CVD-алмаза в условиях высокого давления и температуры поликристаллической оболочки из алмазного композиционного термостойкого материала. На основании полученных данных по работоспособности в инструменте гибридайт-та с CVD-алмазом различного структурного совершенства рекомендованы области его наиболее эффективного использования.*

**Ключевые слова:** CVD-алмаз, субструктура, высокое давление и температура, комбинационное рассеяние света, твердость.

### **ВВЕДЕНИЕ**

Один из путей получения оптимального сочетания прочности, твердости и термостабильности в широком интервале температур в инструментах различного функционального назначения – это создание гибридных материалов, объединяющих в себе преимущества составляющих их компонентов.

Как известно, под гибридом подразумевают объект, сочетающий свойства других (двух или более) объектов. В частности, в [1] определяют “гибридный” как совмещающий признаки различных предметов, явлений. В технике, как отмечается в [2], термином “гибридный” называют системы, включающие в себе различные элементы или процессы. Особенностью является то, что соответствующие элементы представляют собой законченные решения, а в результате их объединения создаются новые желаемые свойства.

В результате проведения комплекса научных исследований в Институте сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины совместно с сотрудниками Института общей физики им. А. М. Прохорова РАН созданы научные основы управления структурой и свойствами гибридных алмазных композитов и на их основе разработан гибридный ультратвердый поликристаллический композиционный материал (торговый знак “гибридайт” [3]), сочетающий уникальные физико-механические и теплофизические характеристики CVD-алмаза и поликристаллической оболочки из алмазов статического синтеза [4–6].

Известно [7, 8], что морфология выращиваемого CVD-алмаза чувствительна к условиям роста (химическому составу среды и подложки, способу и скорости осаждения на подложку и т. п.), и в зависимости от степени совер-

шенства выращенный материал может быть как монокристаллическим CVD-алмазом с высокой степенью совершенства кристаллической структуры [9], так и поликристаллическим CVD-алмазом с высоким содержанием структурных дефектов, вызывающих в нем сильное оптическое поглощение (так называемый “черный алмаз” – black diamond), или с совершенной структурой составляющих его кристаллитов (светлый CVD-алмаз), который применяется в оптике, устройствах для отвода тепла и микроэлектронных устройствах.

Ранее [4, 10] авторами были получены данные по твердости CVD-алмаза и ее изменению в процессе формирования гибридаита при высоком давлении и температуре (НРНТ-обработке) в случае использования светлого и черного поликристаллического CVD-алмаза, существенно отличающихся по структурному совершенству.

Поскольку менее совершенный черный поликристаллический CVD-алмаз в зависимости от технологии получения также отличается по структуре (мелкокристаллической, крупнокристаллической, явно выраженной столбчатой), представляет большой интерес исследование влияния НРНТ-обработки на его свойства, формируемые в процессе создания гибридаита.

Цель настоящей работы – проведение сравнительного изучения субструктуры образцов CVD-алмаза различного структурного совершенства до и после их НРНТ-обработки при спекании гибридаита и выявления общих особенностей и различия в субструктуре образцов, определения их твердости *HV* до и после спекания, исследование ее изменения в результате формирования вокруг CVD-алмаза в условиях высокого давления и температуры поликристаллической оболочки из алмазного композиционного термостойкого материала (АКТМ) [11].

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В качестве исходных использовали следующие материалы:

- алмазные микропорошки статического синтеза зернистостью 40/28;
- поликристаллы (в виде брусков размером 1,3×1,4×2,5 мм) CVD-алмаза со столбчатой кристаллической (CVD-d1, рис. 1, а, б) и мелкозернистой (CVD-d2, рис. 1, в, г) структурой.

НРНТ-обработку образцов CVD-алмаза в процессе спекания гибридаита осуществляли в многопозиционной реакционной ячейке высокого давления [12] согласно методике, описанной в [4], в два этапа.

На первом этапе содержимое многопозиционной матрицы подвергали НРНТ-обработке при давлении 8 ГПа и температуре 900 °С в течение 50 с. Затем повышали температуру до температуры плавления кремния (1300 °С) при заданном давлении и выдерживали в течение 90 с.

Измерения спектров комбинационного рассеивания света (КРС) и фотолюминесценции (ФЛ) проводили в геометрии обратного рассеивания и регистрировали с помощью тройного спектрометра Horiba Jobin Yvon T64000 (Франция), оснащенного CCD детектором и конфокальным микроскопом Olympus VX41 с объективом ×100 (NA = 0,90). В качестве источника возбуждения спектров КРС и ФЛ использовали Ag<sup>+</sup>/Kг<sup>+</sup> лазер с длиной волны излучения 488 нм. Лазерный луч фокусировали на поверхности образцов в область диаметром ~ 1 мкм. Точность определения частоты фононной линии составляла 0,15 см<sup>-1</sup>.

Тонкие откольные частицы, полученные при разрушении исходных образцов ударом при комнатной температуре и помещенные на угольную пленку, исследовали методом рентгенографии и просвечивающей электронной

микроскопии в сочетании с микродифракцией в Институте проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины. Для каждого типа образцов и их разновидностей было исследовано не менее десяти откольных частиц.

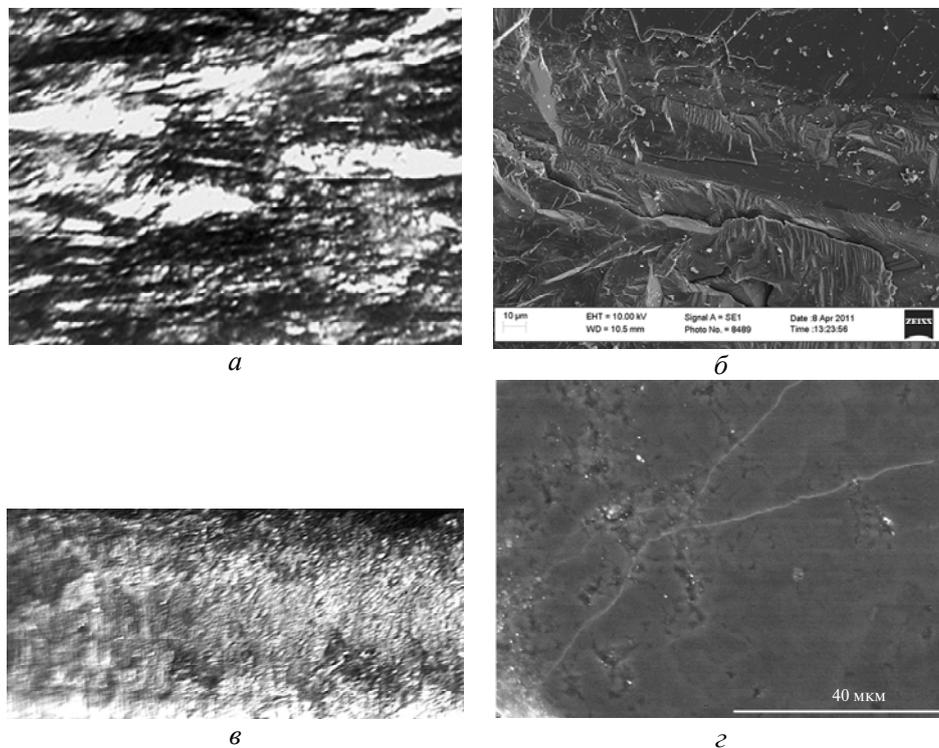


Рис. 1. Внешний вид изломов образцов CVD-d1 (а) и CVD-d2 (в) и соответственно их изображения во вторичных электронах (б – излом, з – шлиф).

Твердость образцов определяли с помощью микротвердомера ПМТ-3 с использованием в качестве индентора алмазной пирамиды Виккерса [13] при нагрузке на индентор 4,9 Н. Величину диагоналей отпечатка измеряли с помощью оптического микроскопа Neophot (Карл-Цейс-Йена, Германия) при увеличении 800.

При определении твердости особое внимание уделяли состоянию вершины алмазной пирамиды, которое оценивали по результатам измерения отпечатков на полированной поверхности эталонных образцов из металлического вольфрама с твердостью около 4 ГПа. После каждых трех замеров твердости исследуемых образцов наносили отпечаток на эталонный образец, размеры диагоналей которого сравнивали с теми, которые имели отпечатки, оставленные на эталонном образце алмазной пирамидой после ее изготовления. При отклонении размера диагоналей отпечатка от начальной величины более чем на 3 % алмазную пирамиду переограняли. В процессе измерения твердости в использованном диапазоне нагрузок на индентор не были отмечены случаи разрушения индентора.

Термическую обработку образцов гибридаита с CVD-алмазом различного структурного совершенства осуществляли в муфельной печи в среде аргона при температуре  $T = 1150$  °С в течение 15 мин.

Износостойкость породоразрушающего элемента, оснащенного алмазным гибридным поликристаллическим материалом, исследовали при точении на

токарно-винторезном станке мод. ДИП-200 коростышевского гранита XI категории по буримости (характеризуется стабильными свойствами, высокой твердостью и абразивностью) в соответствии с методикой, описанной в [14].

### РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 2 показаны спектры КРС, полученные от образцов CVD-d1 и CVD-d2 до и после НРНТ-обработки в процессе спекания гибридаита, а в табл. 1 приведены их параметры.

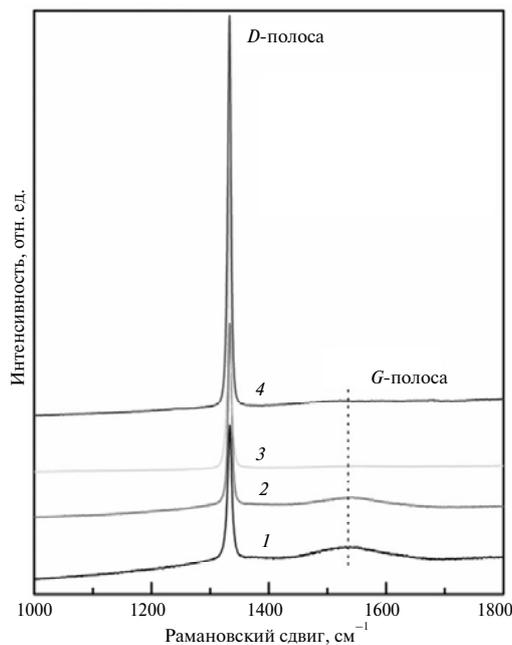


Рис. 2. Спектры КРС, полученные от образцов CVD-алмаза исходных (различного структурного совершенства) и в поликристаллической алмазной оболочке: 1 – CVD-d2 (исходный); 2 – CVD-d2 (в оболочке); 3 – CVD-d1 (исходный); 4 – CVD-d1 (в оболочке).

**Таблица 1. Параметры спектров КРС, полученных от образцов CVD-d1 и CVD-d2 до и после НРНТ-обработки**

Образец	Рамановский сдвиг $\omega_D$ , $\text{см}^{-1}$	Полуширина полосы $\Gamma_D$ , $\text{см}^{-1}$	Рамановский сдвиг $\omega_G$ , $\text{см}^{-1}$	Полуширина полосы $\Gamma_G$ , $\text{см}^{-1}$	$I_G/I_D$
CVD-d1 (исходный)	1333,2	5,58	1537,7	152,28	0,18
CVD-d1 (после НРНТ-спекания)	1332,9	6,52	1522,2	157,2	0,31
CVD-d2 (исходный)	1333,5	8,84	1533,6	165,01	2,48
CVD-d2 (после НРНТ-спекания)	1333,7	7,44	1536,8	148,99	1,47

Для структурно совершенного CVD-алмаза характерна малая полуширина  $D$ -полосы ( $sp^3$ -полосы,  $\Gamma_D$ ) и отсутствие аморфизованных  $sp^2$ -конфигураций

углерода ( $G$ -полосы), т. е. критерием степени совершенства структуры может служить отношение интегральных интенсивностей  $G$ - и  $D$ -полос  $I_G/I_D$ .

Из анализа полученных спектров и с учетом вышесказанного можно сделать вывод, что крупнокристаллический CVD-алмаз (образец CVD-d1) отличается более совершенной кристаллической структурой. Увеличение полуширины  $D$ -полосы в результате НРНТ-обработки в процессе спекания гибрида является следствием формирования сложного напряженного состояния в материале [4].

В мелкокристаллическом образце CVD-алмаза (CVD-d2) наблюдается уменьшение полуширины  $D$ -полосы и отношения интенсивностей  $I_G/I_D$ , что указывает на формирование более совершенной кристаллической структуры, в частности, в результате превращения неалмазной формы углерода в алмаз при НРНТ-обработке в процессе спекания гибрида.

В спектрах ФЛ при возбуждении лазером (488 нм, 10 мВт) наблюдаются на фоне широкой полосы при 2,1 эВ (зеленая полоса) также узкие переходы зарядовых центров (рис. 3). В частности, достоверно можно идентифицировать наиболее распространенный дефект – нейтральную вакансию углерода в алмазе  $[V]^0$  при 1,678 эВ.

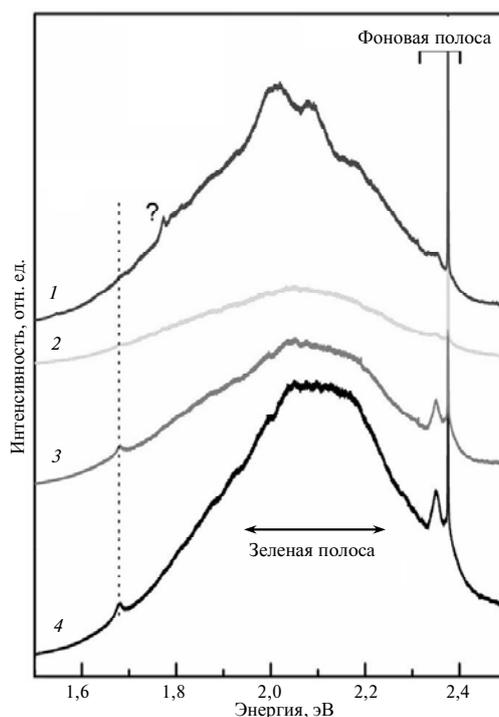


Рис. 3. Спектры ФЛ, полученные от образцов CVD-алмаза исходных (различного структурного совершенства) и в поликристаллической алмазной оболочке: 1 – CVD-d1 (исходный); 2 – CVD-d1 (в оболочке); 3 – CVD-d2 (исходный); 4 – CVD-d2 (в оболочке); ? – фаза не идентифицирована;  $E_{[V]^0} = 1,678$  эВ.

Для выявления особенностей в субструктуре образцов CVD-алмаза в исходном состоянии и после НРНТ-обработки в процессе спекания гибрида были также изучены методом просвечивающей электронной микроскопии в сочетании с микродифракцией откольные частицы, помещенные на угольную

пленку. Проведено сравнение фазового состава и структурного состояния образцов CVD-алмаза в исходном состоянии и после спекания гибридаита.

Установлено, что частицы исходного образца CVD-d1 содержат три структурные составляющие, отличающиеся фазовым составом:

– первая (основная по количественной доле) – кубический алмаз, в зернах которого содержатся редкие двойники, дефекты упаковки. На микроэлектронограммах (МЭГ) зерен выявляются линии Кикучи, указывающие на их высокое кристаллическое совершенство;

– вторая – мелкозернистые включения кубической и гексагональной фаз алмаза. Диапазон размеров зерен в таких включениях составляет 10–60 нм, причем даже в микрообъемах размеры зерен отличаются в 2–3 раза (рис. 4), содержание таких включений – 5–7 % (по объему). В участках включений с большим размером зерен присутствует примесь инородной фазы, которую авторам не удалось идентифицировать;

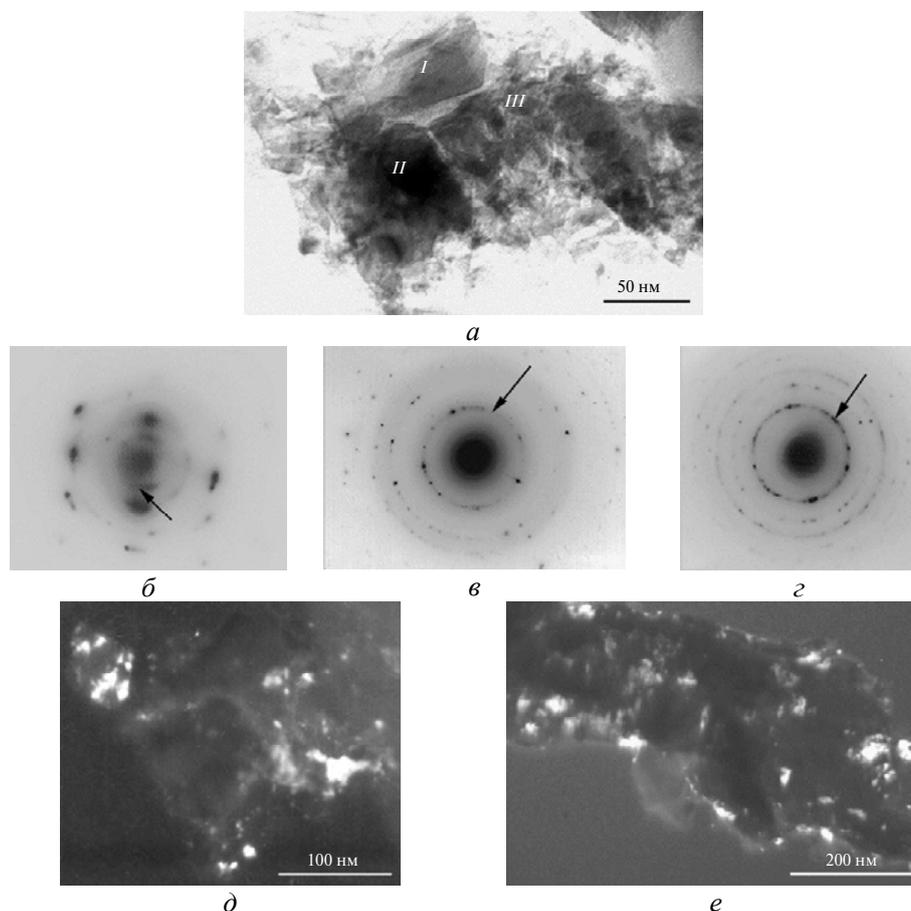


Рис. 4. Зернистая структура двухфазных (алмаз + лонсдейлит) включений в матрице кубического алмаза (исходный образец CVD-d1): *a* – общий вид (светлопольное изображение); *б–г* – МЭГ от участков *I–III* соответственно (*б* – стрелкой указано отражение 002 неалмазного углерода, *в, г* – стрелками указаны отражения 111 (кубический алмаз) + 100 (гексагональный алмаз); *д, е* – темнопольные изображения участков *I* и *III* в фрагментах колец, указанных стрелками на соответствующих МЭГ.

– третья – разупорядоченный неалмазный углерод, содержится в виде включений в кубической матричной составляющей (первая составляющая) и

мелкозернистых включениях (рис. 5). Его количественная доля не превышает 3–5 % (по объему).

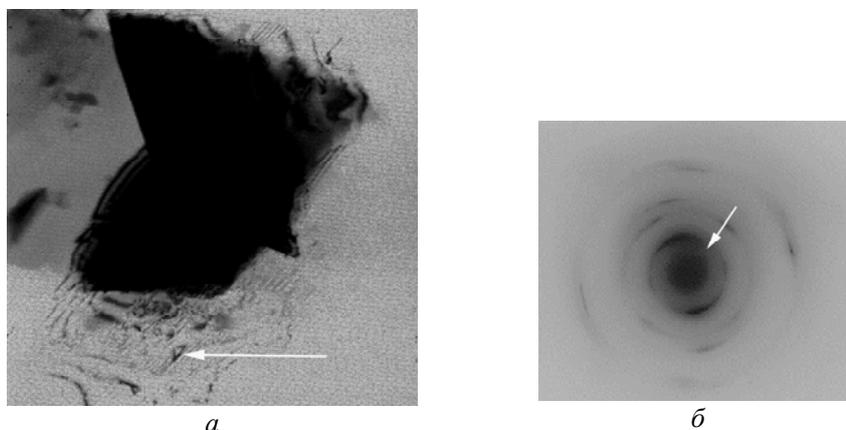


Рис. 5. Изображение частицы алмаза и включения неалмазного углерода в исходном образце CVD-d1 (*а*, включение отмечено стрелкой), МЭГ от включения неалмазного углерода (*б*, стрелкой указано отражение 002 такого углерода).

Основная составляющая образца CVD-d1, подвергнутого НРНТ-обработке в процессе спекания гибридаита, – деформированные в различной степени зерна кубического алмаза (рис. 6). В таком образце имеются зерна с группами дефектов упаковки, микродвойниками по одной или двум непараллельным плоскостям (111) (см. рис. 6, *а*, *б*), группами дислокаций в сочетании с высо-

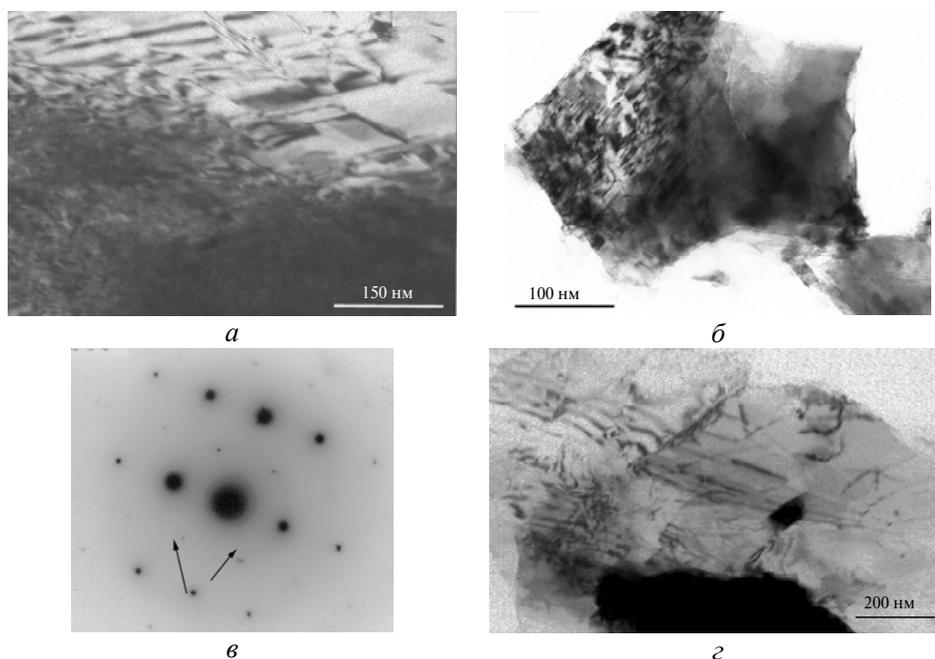


Рис. 6. Типичная деформационная субструктура в кубическом алмазе (образец CVD-d1) после НРНТ-обработки: пересекающиеся двойники (*а*, *б*); МЭГ от участка с такими двойниками (*в*, стрелками указаны непараллельные направления типа [111], в которых имеются непрерывные тяжи); группы дислокаций и изгибные контуры в деформированной частице алмаза (*г*).

кой плотностью изгибных деформационных контуров (см. рис. 6, *з*). Присутствие плоских дефектов способствует структурному разупорядочению алмаза. На это указывает наличие сплошных тяжей между узловыми отражениями в направлениях  $[111]$  на МЭГ (см. рис. 6, *в*). В границах зерен редко встречается неалмазный разупорядоченный углерод и крайне редко – мелкозернистые включения кубического алмаза.

Основной составляющей исходного образца CVD-d2, как и в предыдущем случае, являются зерна кубического алмаза с редкими дефектами – дефектами упаковки, двойниками, дислокациями (см. рис. 6).

Вторая составляющая (рис. 7) представлена мелкозернистыми включениями (кубический алмаз + лонсдейлит) в сочетании с неалмазной составляющей углерода. Диапазон размеров зерен во включениях составляет 10–20 нм, количественная доля включений – не менее 10 % (по объему).

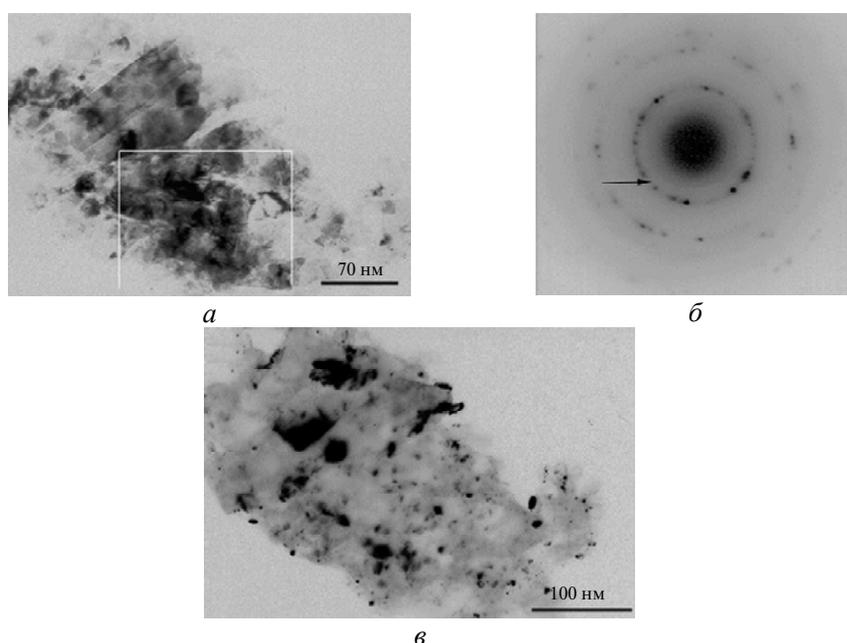


Рис. 7. Зерновая структура в двухфазных (алмаз + лонсдейлит) включениях в матрице кубического алмаза (исходный образец CVD-d2): *а* – светлопольное изображение; *б* – типичная МЭГ от выделенной области, стрелкой указано кольцо совместного отражения (111 (кубический алмаз) + 100 (лонсдейлит)); *в* – темнопольное изображение всего включения в фрагменте совместного кольца (111 кубического алмаза + 100 лонсдейлита).

После спекания при высоком давлении и температуре основная составляющая образца CVD-d2 – деформированные зерна кубического алмаза. Имеются также мелкозернистые включения кубического алмаза, доля которых не превышает 2–3 % (по объему). Основной тип деформационной субструктуры в зернах кубического алмаза матричной составляющей – тонкие (20–40 нм) двойники, содержание которых сильно отличается в различных зернах. В большей части зерен содержатся только параллельные двойники, т. е. по одной плоскости типа (111) (рис. 8, *а*, *б*).

На МЭГ от зерен с высокой плотностью двойников в направлении типа  $[111]$  имеются сплошные тяжи между узловыми отражениями, что указывает на структурное разупорядочение в зернах с такими дефектами (см. рис. 8, *в*).

В границах сопряжения крупных зерен очень редко встречается неалмазный углерод. Его содержание не превышает 1–2 % (см. рис. 6, в).

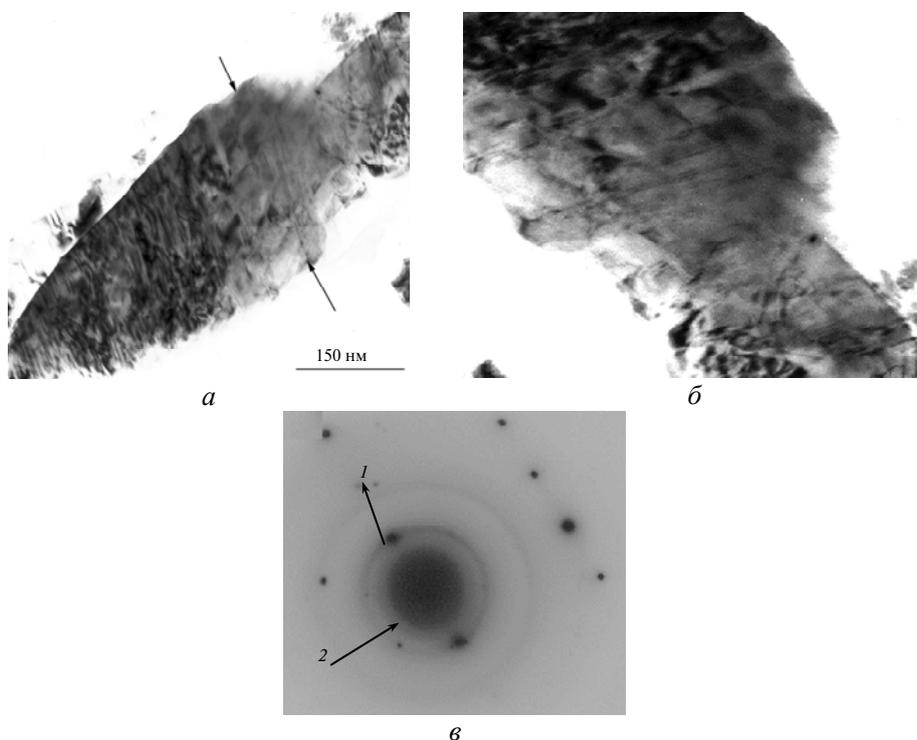


Рис. 8. Типичная деформационная субструктура на основе нанодвойников в образце CVD-d2 после НРНТ-обработки: *а* – общий вид; *б* – увеличенное изображение участка, указанного стрелками; *в* – МЭГ от выделенного участка (*1* – направление типа [111], *2* – отражение 002 неалмазного углерода).

В табл. 2 приведены данные по твердости изученных образцов CVD-алмаза как исходных, так и в оболочке из АКТМ, сформированной при НРНТ-обработке в процессе изготовления гибрида.

**Таблица 2. Твердость *HV* CVD-алмаза в зависимости от структуры и условий баротермической обработки**

Структура CVD-алмаза	Твердость <i>HV</i> , ГПа	Условия обработки		Источник
		<i>p</i> , ГПа	<i>T</i> , К	
Монокристалл	140–180	> 5	> 1800	[15]
CVD-d1 (исходный)	85			настоящая работа
CVD-d1	130*	7,7	1600	»
CVD-d2 (исходный)	92			»
CVD-d2**	95*	7,7	1600	»

\* CVD-алмаз в оболочке из поликристаллического алмаза (АКТМ).

\*\* Образец содержит неалмазный углерод.

Твердость образцов CVD-алмаза в поликристаллической алмазной оболочке, сформированной в процессе его НРНТ-обработки, существенно зави-

сит от исходной кристаллической структуры образцов – твердость образца CVD-d1 в оболочке возрастает более чем в 1,5 раза по сравнению с твердостью исходного, а твердость мелкокристаллического образца CVD-d2 практически не изменяется.

Ранее в [4] на основании изучения спектров КРС от поликристалла CVD-алмаза сделан вывод о том, что повышение твердости в процессе получения гибридного ультратвердого поликристаллического композиционного материала обеспечивается за счет пластической деформации алмазных зерен в процессе формирования жесткого каркаса вокруг CVD-алмаза, что приводит при высоком давлении к созданию в нем сложного структурно-напряженного состояния. Аналогичный вывод на основании оптических исследований, в частности, с использованием скрещенных поляризаторов, сделан в [16] для монокристалла CVD-алмаза – увеличение твердости после баротермической обработки происходит благодаря увеличению внутренних напряжений в монокристалле.

Из изложенного выше и данных табл. 2 следует, что в процессе НРНТ-обработки образца CVD-d1 – поликристалла со столбчатой кристаллической структурой – формируется сложно-напряженное состояние, упрочняющее CVD-алмаз и приводящее к существенному увеличению его твердости. В то же время в случае мелкозернистого образца CVD-d2, содержащего неалмазную форму углерода, повышения твердости в результате спекания при высоком давлении и температуре не наблюдается. Этот результат можно объяснить тем, что исходная кристаллическая структура уже является напряженной (полуширина  $D$ -полосы в спектре КРС исходного CVD-d2 почти в 1,6 раза больше, чем исходного CVD-d1) и последующая НРНТ-обработка в процессе изготовления гибрида не оказывает существенного влияния на физико-механические свойства CVD-алмаза с мелкозернистой структурой.

Образцы гибрида с CVD-алмазом различного структурного совершенства были термообработаны в муфельной печи в среде аргона при температуре  $T = 1150$  °С в течение 15 мин. Далее с использованием исходного и термообработанного гибрида были изготовлены режущие вставки, которые были испытаны при точении коростышевского гранита XI категории по буримости.

Результаты испытаний показали, что интенсивность изнашивания термообработанного гибрида, содержащего CVD-алмаз со столбчатой кристаллической структурой, почти на 40 % меньше, чем материала до термообработки, в то же время интенсивность изнашивания гибрида с мелкозернистым CVD-алмазом после термообработки увеличилась в 3,2 раза.

Сравнение полученных экспериментальных данных по абсолютной величине показывает, что интенсивность изнашивания гибрида с мелкозернистым CVD-алмазом более чем в 10 раз ниже, чем с CVD-алмазом со столбчатой кристаллической структурой (0,28 и 3,02 мг/км соответственно). Термообработка это различие существенно уменьшает (0,90 и 1,83 мг/км соответственно, т. е. разница только в 2 раза).

Таким образом, исходная кристаллическая структура CVD-алмаза оказывает существенное влияние на износостойкость гибрида.

## ВЫВОДЫ

Установлено, что изменение твердости CVD-алмаза, окруженного поликристаллической алмазной оболочкой, сформированной в процессе спекания гибрида ( $p = 7-8$  ГПа,  $T = 1770$  °С), зависит от его исходной структуры.

Для CVD-алмаза со столбчатой крупнокристаллической структурой повышение твердости составляет 52 %, что подтверждается уширением линии спектра КРС на 16 % по сравнению с исходным материалом. В случае же мелкокристаллической структуры CVD-алмаза его твердость в гибридайте практически не изменяется, при этом ширина линии спектра КРС уменьшается, что свидетельствует о формировании в процессе НРНТ-обработки при спекании гибридайте более совершенной структуры, в частности, за счет уменьшения содержания в нем неалмазных форм углерода.

Полученные спектры КРС подтверждают механизм повышения твердости CVD-алмаза после его спекания в оболочке из поликристаллического алмаза при высоком давлении и температуре [2], причем более совершенная и крупнозернистая структура CVD-алмаза подвергается пластической деформации в этих условиях в большей степени.

Термообработка в среде аргона при температуре 1150 °С в течение 15 мин по-разному, в зависимости от кристаллической структуры CVD-алмаза, влияет на работоспособность гибридайте. При использовании мелкозернистого CVD-алмаза, содержащего неалмазный углерод, износостойкость уменьшается практически в 3 раза, а CVD-алмаза со столбчатой кристаллической структурой – возрастает более чем 1,6 раза.

*Проведено порівняльне дослідження субструктури зразків CVD-алмазу різної структурної досконалості в матеріалі гібридайт, отриманому в умовах високого тиску та температури. Вивчено термостабільність матеріалу і зміну твердості в результаті формування навколо CVD-алмазу в умовах високих тисків і температур полікристалічної оболонки з алмазного композиційного термостійкого матеріалу. На підставі отриманих даних із працездатності в інструменті гібридайте з CVD-алмазом різної структурної досконалості рекомендовано області його найбільш ефективного використання.*

**Ключові слова:** CVD-алмаз, субструктура, високі тиск і температура, комбінаційне розсіювання світла, твердість.

*A comparison study has been conducted of the substructure of samples of CVD diamonds of various crystalline perfections in the hybridite material produced at high pressures and temperatures. The material thermostability and hardness variation as a result of the formation of a polycrystalline shell of diamond thermostable composite material around a CVD diamond at high pressure and temperature have been examined. Based on the data obtained on the efficiency of tools from hybridite with CVD diamonds of various structural perfections, the most efficient applications of tools have been recommended.*

**Keywords:** CVD diamond, substructure, high pressure and temperature, Raman scattering, hardness.

1. Ефремова Т. Ф. Новый словарь русского языка. Толково-словообразовательный. – М.: Русский язык, 2000. – 1233 с.
2. Hybrid [Электронный ресурс]. – <http://de.wikipedia.org/wiki/Hybrid>.
3. Свідоцтво України на знак для товарів і послуг № 158183. Гібридайт. – Оpubл. 10.07.12, Бюл. № 13.
4. Шульженко А. А., Ашкинази Е. Е., Соколов А. Н. и др. Новый гибридный ультратвердый материал // Сверхтв. материалы. – 2010. – № 5. – С. 3–14.
5. Пат. 89732 Україна, МПК C04 B 35/00. Надтвердий матеріал / О. О. Шульженко, О. М. Соколов, В. Г. Гаргін та ін. – Оpubл. 25.02.10, Бюл. № 4.
6. Пат. 2413699 Россия, МПК C04 B 35/528, C04 B 35/5835. Сверхтвердый материал / Е. Е. Ашкинази, В. Г. Ральченко, В. И. Конов и др. – Оpubл. 10.03.11, Бюл. № 7.
7. Balmer R. S., Brandon J. R., Clewes S. L. et. al. Chemical vapour deposition synthetic diamond: materials, technology and applications // [Электронный ресурс]. – arXiv:0909.1185v1 [cond-mat.mtrl-sci].

8. *Ralchenko V., Nistor L., Pleuler E., et al.* Structure and properties of high-temperature annealed CVD diamond // *Diamond Relat. Mater.* – 2003. – **12**, N 10–11. – P. 1964–1970.
9. *Martineau P. M., Gaukroger M. P., Guy K. B. et al.* High crystalline quality single crystal chemical vapour deposition diamond // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2009. – **21**, N 36, art. 364205.
10. *Шульженко А. А., Ашикинази Е. Е., Соколов А. Н. и др.* Роль пластической деформации в процессах спекания алмазного гибридного материала на структуру и твердость CVD-алмаза // *Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов.* – Киев: Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2011. – С. 77–89.
11. *Воронін Г. О., Осіпов О. С., Шульженко О. О.* Композит на основі алмазу та карбїду кремнію, призначений для оснащення бурового інструменту // *Мінералогічний журнал.* – 1995. – **17**, № 6. – С. 90–95.
12. *Пат. на корисну модель 21897 Україна, МПК С01 В 31/06, С01 В 31/04, С01 В 33/025, С04 В 35/52, С04 В 35/573.* Спосіб одержання композиційного матеріалу на основі алмазу / О. О. Шульженко, В. Г. Гаргін, Н. О. Русінова. – Опубл. 10.04.07, Бюл. № 4.
13. *Глазов В. М., Вигдорович В. Н.* Микротвердость металлов и полупроводников. – М.: Металлургия, 1969. – 248 с.
14. *Закора А. П., Богданов Р. К., Шульженко А. А. и др.* Исследование работоспособности гибридного алмазного композиционного поликристаллического материала для бурового инструмента // *Наук. праці Донецького техн. ун-ту. Серія “Гірничо-геологічна”.* – 2011. – № 14. – С. 150–157.
15. *Пат. 7115241 США, МКИ С30В 29/04, С01В 31/06.* Ultrahard diamonds and method of making thereof / J. H. Russell, M. Ho-Kwang, Y. Chih-shiue. – Publ. 03.10.06.
16. *Пат. 2389833 Россия, МПК С30В25/00, С30В33/02, С30В29/04, А44С17/00, А61В17/32, G02В1/02.* Сверхпрочные монокристаллы CVD-алмаза и их трехмерный рост / Р. Дж. Хемли, Хо-Кванг Мао, Чжи-Шию Янь. – Опубл. 20.05.2010.

Ин-т сверхтвердых материалов  
им. В. Н. Бакуля НАН Украины  
Ин-т проблем материаловедения  
им. И. Н. Францевича НАН Украины  
Ин-т физики полупроводников  
им. В. Е. Лашкарева НАН Украины

Поступила 05.06.12