

О. І. Чернієнко*, О. О. Бочечка**, В. М. Ткач,
Н. М. Білявина, Г. А. Петасюк, Л. О. Романко,
В. С. Гаврилова, Ю. Д. Філатов (м. Київ)

*o.cherniyenko@gmail.com

**bochechka@ism.kiev.ua

Особливості кристалізації алмазу в системі Mg–Zn–B–C

Досліджено кристалізацію алмазу в системі Mg–Zn–B–C в умовах його термодинамічної стабільності, фазові перетворення, які відбуваються при отриманні сплаву-розчинника вуглецю та кристалізації алмазу, структуру сплаву і властивості одержаних алмазних кристалів. Описано процеси формування акцепторних центрів і включень в кристалах алмазу, викликані введенням бору в ростову систему. Встановлено, що використання алмазного порошку, одержаного в даній системі, для абразивної обробки поверхонь деталей із сапфіру дозволяє підвищити продуктивність та якість обробки в порівнянні з порошком, одержаним в системі Ni–Mn–C.

Ключові слова: кристалізація алмазу, легований бором алмаз, фазові перетворення, показник міцності, термостабільність.

ВСТУП

Властивості монокристалів алмазу визначаються, насамперед, їхньою кристалічною структурою на атомному рівні, проте, як і в усіх реальних кристалах, значний вплив на властивості мають наявні дефекти, домішки та включення. Кристалізація алмазу в умовах термодинамічної стабільності в присутності розчинника вуглецю на сьогодні найбільш поширена. Такий процес супроводжується входженням домішкових атомів та включень сторонньої фази з розчинника в алмаз. Відомо, що при кристалізації алмазу відбувається входження азоту в кристалічну ґратку алмазу [1–3]. Причиною цього є наявність азоту в ростовій системі та близькі значення розмірів його атомів до розмірів атомів вуглецю. Завдяки цьому він легко входить в ґратку алмазу, утворюючи різні дефекти, які викликають внутрішні напруження в кристалах алмазу, а також впливають на їх забарвлення, надаючи алмазу жовтого кольору [4]. Домішковий склад алмазу можна контролювати або формувати шляхом вибору системи кристалізації – введенням добавок до відомих сплавів – розчинників вуглецю. Для запобігання входження азоту в шихту добавляють речовини, які активно його зв'язують.

Використання ростових систем на основі магнію для кристалізації алмазу дозволяє отримувати алмаз з низьким вмістом азоту. Крім того, такі системи характеризуються високими швидкостями росту в порівнянні з системами на основі елементів групи заліза [5], які більш широко застосовуються. Введення цинку в ростову систему з магнієм дещо знижує швидкість росту кристалів алмазу, що сприяє підвищенню рівня їхніх фізико-механічних властивостей [6, 7]. Входження бору в ґратку алмазу також покращує його механічні

властивості [8, 9] та впливає на електропровідність. Алмаз, легований бором, стає напівпровідником акцепторного типу [10], що дозволяє розширити область його застосування в промисловості. Проте при отриманні таких алмазних кристалів можуть виникати проблеми, пов'язані з однорідністю розподілу атомів бору в кристалі. Також наявність бору впливає на проходження кристалізації. Так, при кристалізації алмазу в системі на основі магнію можливе утворення боридів магнію [11] чи карбіду бору, що призводить до зміни співвідношень компонентів сплаву-розчинника. Для ефективного впливу на процес кристалізації алмазних кристалів необхідно вивчити фазові перетворення за умов кристалізації при зміні в широкому інтервалі концентрацій компонентів ростової системи та їхній зв'язок з властивостями одержаних кристалів.

В даній роботі було досліджено зміни фазового складу в системі Mg–Zn–B–C в процесі кристалізації алмазу в умовах високого тиску та температури і його вплив на властивості одержаних монокристалів алмазу.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Сплав Mg–Zn–B готували в апараті високого тиску (АВТ) типу “тороїд” під дією температури 1250 °С і тиску 3 ГПа на суміш порошків компонентів даної системи.

Нагрівання системи Mg–Zn–B–C при температурі 1800 °С під тиском 8 ГПа та системи Mg–B–C при температурі 1700 °С під тиском 8 ГПа проводили в АВТ типу “тороїд”.

Для виявлення фазових змін, які відбулись внаслідок дії вказаних процесів, одержані сплави та продукт кристалізації досліджували методом рентгенівського фазового аналізу на дифрактометрі ДРОН-3.

Дослідження мікроструктури сплаву Mg–Zn–B проводили на скануючому електронному мікроскопі Zeiss EVO 50XVP, роздільна здатність якого складає 3 нм.

Продукт кристалізації піддавали термохімічній обробці для видалення металів та неалмазного карбону.

Показник статичної міцності порошків при стисненні вимірювали приладом ДДА-33А згідно з ДСТУ 3292–95. Окремі кристали розміщували між лейкосапфіровими опорами діаметром 5 мм та висотою 1,5 мм і руйнували, фіксуючи максимальне руйнівне навантаження.

Відповідно до ТУ У 28.5-05417377-075–2003 коефіцієнт термостабільності $K_{т.с}$ обчислювали за формулою $K_{т.с} = P_t/P_b$, де P_b , P_t – показник міцності алмазного порошку відповідно до та після термообробки при температурі 1100 °С в середовищі аргону, тривалість термообробки – 10 хв.

Електроопір алмазних порошків визначали методом вимірювання вольт-амперних характеристик (ВАХ) при постійній силі струму з використанням спеціально розробленої вимірювальної комірки, що є прес-формою, матриця якої виготовлена з непровідного матеріалу з високим питомим опором. Використання електрометра В7-49 забезпечує діапазон вимірюваних опорів $R \approx 10^{-6}–10^{13}$ Ом. Опір зразків визначали на омичній ділянці ВАХ. Питомий опір розраховували з врахуванням геометричних розмірів зразків за формулою

$$\rho = \frac{U S}{I h},$$

де S – площа перерізу зразка; h – товщина зразку; U – напруга; I – сила струму.

Діагностику морфометричних характеристик алмазних порошків здійснювали, досліджуючи проекції зерен порошку на приладі DialInspect.OSM. Однорідність і стабільність значень DialInspect-характеристик порошку оцінювали за методиками [12–14]. Крім того, на основі отриманих в результаті діагностики даних проводили обрахунки зовнішньої питомої поверхні $F_{\text{пит}}$ порошків з використанням розробленого в Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України екстраполяційно-геометричного методу [15]. Кількість зерен в одному караті визначали розрахунковим методом за методикою [16], в основі якої лежить використання екстраполяційно-афінної 3D моделі зерна. Кількість ріжучих кромки зерен і середнє значення кута їх заострення розраховували за методикою [17]. Форму проекцій зерен визначали системно аналоговим методом [18].

Тонке алмазне шліфування (ТАШ) пластин з сапфіру виконували на сталевому шліфувальнику діаметром 100 мм з допомогою абразивів у вільному стані. Як абразив використовували алмазні порошки АС6 50/40 (ДСТУ 9206–80), одержані в системі Ni–Mn–C, та електропровідні алмазні порошки зернистістю 50/40, одержані в системі Mg–Zn–B–C, показник міцності яких складав 8 Н. Оброблювали блоки з трьох сапфірових пластин діаметром 60 мм загальною площею 16,75 см². Кристалографічна орієнтація оброблювальних поверхонь – [0001] (площина С).

Дефектність оброблених поверхонь оцінювали за наявністю подряпин, які спостерігали за допомогою оптичного мікроскопу ЛОМО Метапр-1, оснащеного цифровою камерою Vision STD-ResSeries.

РЕЗУЛЬТАТИ

Метою використання розчинника у вигляді сплаву є рівномірний розподіл компонентів розчинника по об'єму, що досягається в результаті плавлення, розчинення та перемішування їх в рідкому сплаві. При охолодженні розплаву в системі відбуваються фазові перетворення з формуванням нової структури та утворенням нових сполук. Результати фазового аналізу сплаву наведено в табл. 1.

Таблиця 1. Вихідний склад суміші та фазовий склад сплаву Mg–Zn–B після дії тиску $p = 3$ ГПа і температури $T = 1250$ °C

| Зразок сплаву | Вихідний склад суміші, % (ат.) | | | Фазовий склад сплаву, %* | | | | |
|---------------|--------------------------------|----|----|--------------------------|----|-----------------------------------|-------------------|------------------|
| | Zn | Mg | B | Mg | Zn | Mg ₅₁ Zn ₂₀ | MgZn ₂ | BN _{сф} |
| 1 | 24 | 59 | 17 | 54 | – | 36 | 8 | 2 |
| 2 | 20 | 49 | 31 | 24 | – | 70 | – | – |
| 3 | 15 | 35 | 50 | – | – | 100 | – | – |
| 4 | 8 | 20 | 72 | – | 51 | 19 | 22 | – |

*У відсотках вказано значення відносної інтенсивності піків рентгенівського спектру для відповідних фаз.

В результаті дії тиску 3 ГПа та температури 1250 °C на систему Mg–Zn–B основною фазою, яка утворюється після охолодження, є електронна сполука Mg₅₁Zn₂₀. Крім того, в сплаві міститься незначна кількість фази Лавеса MgZn₂ та Mg і Zn. Сполуки за участю бору з магнієм в даній системі при таких параметрах не утворюються. Бор залишається у аморфному стані, на що вказує відсутність в дифракційному рентгенівському спектрі ліній, які відповідають кристалічній ґратці бору.

Мікроструктуру одержаного сплаву-розчинника наведено на рис. 1.

При невеликому збільшенні у сплаві спостерігаємо дві фази: зерна однієї фази мають пластинчасту форму, між якими рівномірно розподілена інша фаза. Проте при більшому збільшенні видно, що зерна і міжзеренна фаза мають складну структуру. В них виділяються різні структурні ділянки (рис. 1, б).

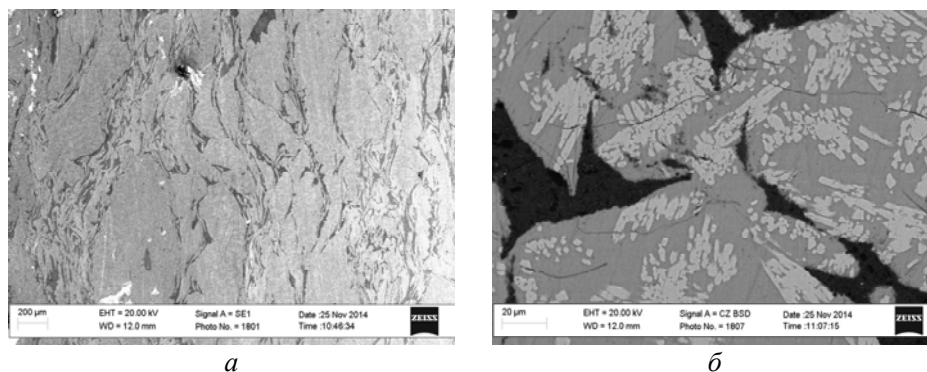


Рис. 1. Структура сплаву Mg–Zn–B, концентрація бору в системі Mg–Zn–B–C – 5 % (ат.); $\times 28$ (а), $\times 427$ (б).

У відповідності з даними локального рентгеноспектрального аналізу (табл. 2), основними елементами фази в крупних зернах є магній та цинк, тоді як міжзеренна фаза формується на основі бору.

Таблиця 2. Вміст елементів в різних структурних ділянках сплаву Mg–Zn–B (див. рис. 1, б)

| Структурна ділянка | Елементи, % (за масою) | | | | |
|--------------------|------------------------|-------|------|-------|-------|
| | B | C | O | Mg | Zn |
| 1 | 8,42 | 8,42 | 1,93 | 31,03 | 50,20 |
| 2 | 1,81 | 6,05 | 2,36 | 35,22 | 54,55 |
| 3 | 0,00 | 5,70 | 1,77 | 37,06 | 55,48 |
| 4 | 2,34 | 11,12 | 2,19 | 17,32 | 67,03 |
| 5 | 0 | 9,38 | 0,91 | 18,93 | 70,78 |
| 6 | 7,30 | 12,16 | 1,97 | 15,99 | 62,58 |
| 7 | 63,56 | 8,61 | 3,02 | 14,59 | 10,22 |
| 8 | 59,58 | 11,40 | 2,98 | 14,83 | 11,22 |
| 9 | 66,78 | 7,81 | 2,62 | 12,77 | 10,02 |

З даних, наведених в табл. 2, можна відмітити, що на ділянках з низьким вмістом бору (1–6) кількість цинку майже в два рази перевищує вміст магнію по масі, тоді як на ділянках з високим вмістом бору (7–9) співвідношення магній–цинк змінюється таким чином, що вміст цинку стає меншим, ніж магнію. Також в сплаві присутній кисень, імовірно, за рахунок утворення оксидів магнію та цинку на поверхні сплаву.

При збільшенні в сплаві вмісту бору до 72 % структурні зміни сплаву практично не відбуваються, окрім збільшення кількості зерен бору (рис. 2).

Результати рентгеноспектрального аналізу розподілу бору по зразку (рис. 3) показують, що він по всій поверхні розподілений з різною щільністю, причиною чого є структурні особливості сплаву.

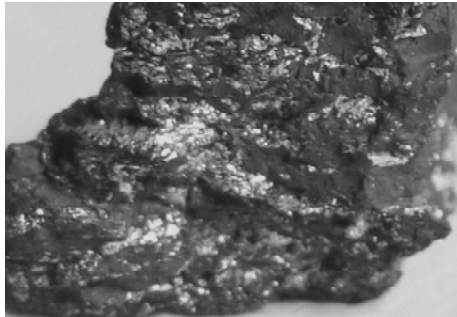


Рис. 2. Злом сплаву Mg–Zn–B, концентрація бору в системі Mg–Zn–B–C – 40 % (ат.) від загальної шихти системи Mg–Zn–B–C.

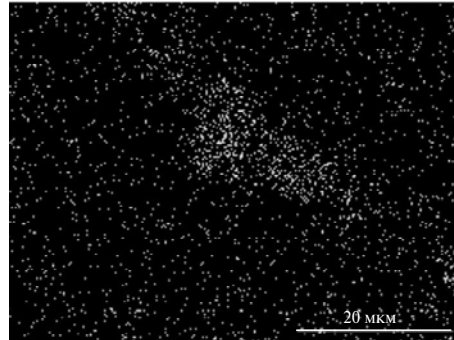


Рис. 3. Розподіл бору в зразку сплаву Mg–Zn–B, концентрація бору – 5 % (ат.) від загальної шихти системи Mg–Zn–B–C.

Одержані сплави Mg–Zn–B подрібнювали, змішували з вуглецем в різних співвідношеннях (див. табл. 2) і проводили кристалізацію алмазу. В результаті дії тиску $p = 7,7$ ГПа і температури $T = 1800$ °С в системі Mg–Zn–B–C утворюється алмаз та відбуваються інші фазові перетворення компонентів вихідної суміші. Результати рентгенофазового аналізу даної системи після дії на неї вказаних тиску й температури наведено в табл. 3.

Таблиця 3. Зміна фазового складу системи Mg–Zn–B–C після дії тиску $p = 7,5$ ГПа і температури $T = 1800$ °С

| Зразок сплаву | Елементний склад суміші, % (ат.) | | | | Фазовий склад | |
|---------------|----------------------------------|------|----|----|---|---|
| | Zn | Mg | C | B | вихідний | після дії тиску і температури |
| 1 | 7 | 17 | 71 | 5 | Mg, Mg ₅₁ Zn ₂₀ , MgZn ₂ , BN, C _{графіт} , Zn, MgZn ₂ , MgO, C _{алмаз} | B, C _{графіт} |
| 2 | 6,6 | 16 | 67 | 10 | Mg, Mg ₅₁ Zn ₂₀ , B, C _{графіт} | C _{графіт} , Zn, MgZn ₂ , MgO, C _{алмаз} |
| 3 | 6 | 14 | 60 | 20 | Mg ₅₁ Zn ₂₀ , B, C _{графіт} | C _(графіт) , Zn, MgZn ₂ , C _{алмаз} |
| 4 | 4,4 | 10,6 | 45 | 40 | Mg ₅₁ Zn ₂₀ , MgZn ₂ , Zn, B, C _{графіт} | C _(графіт) , Zn, MgZn ₂ , MgO, B ₄ C, MgB ₂ C ₂ , Mg, C _{алмаз} |

Під час дії температури 1800 °С під тиском 8 ГПа відбуваються перетворення, в якому замість фаз Mg₅₁Zn₂₀ та Mg, які були присутні у вихідному сплаві, утворюється вільний цинк Zn та фаза Лавеса MgZn₂. Збільшення вмісту бору в шихті до 40 % (ат.) приводить до взаємодії бору з вуглецем, результатом чого є утворення карбиду бору B₄C та MgB₂C₂. Також в продукті кристалізації алмазу присутній оксид магнію MgO.

Для того щоб зрозуміти, чому утворюються саме такі фази, а не багато можливих інших, а також як впливають бор та цинк на процес кристалізації алмазу в системі Mg–Zn–B–C, важливо знати, яка взаємодія між компонентами відбувається в системах у відсутності цинку (Mg–B–C) та у відсутності бору (Mg–Zn–C), які є частковими випадками даної системи.

Дослідження фазових перетворень системи Mg–B–C показали, що в результаті дії температури 1700 °С при тиску 8 ГПа на систему Mg–B–C утворюється продукт, який складається з наступних фаз: C (графіт), MgB₂O₆ і Mg(OH)₂. Остання фаза є результатом активної взаємодії на повітрі карбиду магнію з водяною парою. Як бачимо, в даній системі також не утворюються

сполуки магнію з бором. Це свідчить, що магній більш активно взаємодіє з вуглецем, ніж з бором, утворюючи стійкий в даних умовах карбід магнію. При умовах, які відповідають кристалізації алмазу в цій системі, зміна вмісту бору впливає на кінетику кристалізації та структуру кристалів алмазу. Зі збільшенням вмісту бору підвищується коефіцієнт перетворення графіту в алмаз, але при цьому погіршується форма кристалів (утворюється велика кількість друз і зростків) [19].

Фазові перетворення системи Mg–Zn–C досліджені в [6, 20]. Під час приготування сплаву Mg–Zn основною фазою, яка утворюється, є $Mg_{51}Zn_{20}$. Відповідно до діаграми стану в системі Mg–Zn при атмосферному тиску передбачається існування фаз: $Mg_{51}Zn_{20}$, MgZn, Mg_2Zn_3 , $MgZn_2$ і Mg_2Zn_{11} [21], утворення яких визначається співвідношенням компонентів. Вплив високого тиску на систему Mg–Zn не досліджувався, проте в [19] припускається, що у вказаній системі в умовах високого тиску стабілізується лише дві фази: $Mg_{51}Zn_{20}$ (позначається як Mg_7Zn_3) і MgZn. Фазовий аналіз продукту після дії температури та тиску на системи Mg–Zn–C [20] та Mg–Zn–B–C (табл. 3) показав утворення фази $MgZn_2$. Наявність цієї фази, у будь-якому випадку, вказує на зміну співвідношення компонентів у розплаві.

Кількісна характеристика кристалізації алмазу – це коефіцієнт перетворення графіту в алмаз, який визначається у відсотках. Для системи кристалізації алмазу Mg–Zn–B–C коефіцієнт перетворення змінюється зі зміною вмісту бору в шихті. Максимальне значення становить 56 % при концентрації бору 10 % (ат.) в шихті. При тому, що змінюється коефіцієнт перетворення, розподіл алмазного порошку за зернистістю не змінюється. Максимальна кількість алмазного порошку відповідає зернистості 125/100.

Властивості алмазного порошку

Залежно від умов кристалізації алмазу формується структура дефектів, що впливає на його властивості.

Дослідження питомого електроопору алмазних порошоків, отриманих в системі Mg–Zn–B–C з концентрацією бору 0,17–40 % (ат.) показали, що різке збільшення провідності відбувається при збільшенні концентрації бору від 0,17 до 1,0 %, подальше збільшення вмісту бору незначно впливає на провідність синтезованого алмазного порошку – питомий опір складає $10\text{--}10^2$ Ом·см (рис. 4).

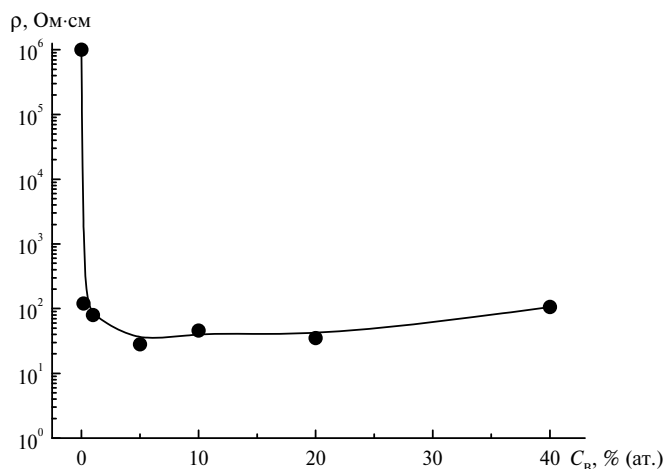


Рис. 4. Залежність питомого опору одержаного алмазного порошку від концентрації бору в вихідній шихті.

Входження атомів бору в ґратку алмазу також впливає на поглинання алмазом електромагнітного випромінювання в інфрачервоному діапазоні. За зміною інтенсивності піків поглинання можна оцінювати зміну концентрації атомів бору в ґратці алмазу. Дослідження поглинання електромагнітного випромінювання в інфрачервоній області алмазними порошками, одержаними в системі Mg–Zn–B–C з різною концентрації бору, показали, що спектри не зазнають суттєвих змін в піках, які відповідають центрам поглинання, утвореним при заміщенні в ґратці алмазу атомів вуглецю атомами бору [4]. Такі результати підтверджують, що концентрація активних центрів в кристалах алмазу, синтезованих при вмісті бору в шихті від 1 до 40 %, практично не змінюється.

Фізико-механічні властивості

Зміна співвідношення компонентів в шихті при кристалізації алмазу приводить до зміни швидкості росту кристалів та впливає на їхні фізико-механічні властивості. Так, дослідження залежності показника міцності від зміни вмісту бору показали, що крива має екстремальний характер (рис. 5) – зі зростанням вмісту бору в шихті міцність алмазних порошоків спочатку знижується, досягає мінімального значення при 20 % (ат.), а потім зростає.

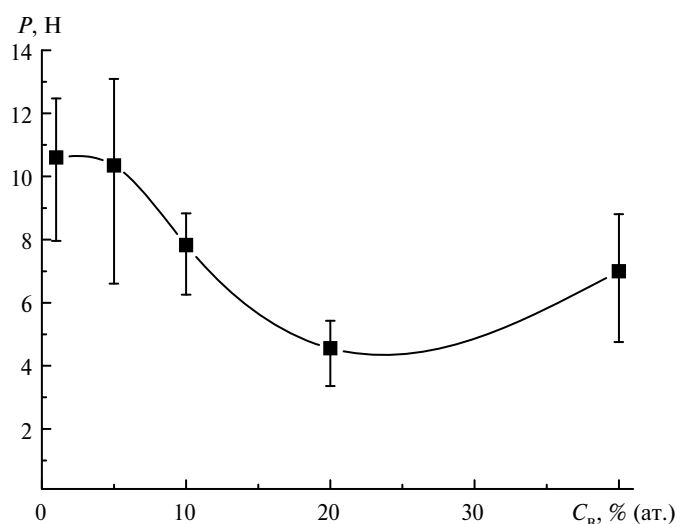


Рис. 5. Залежність показника міцності одержаного алмазного порошку від концентрації бору в вихідній шихті.

Коефіцієнт термостабільності алмазних порошоків характеризує зміну показника міцності після нагрівання. Для монокристалів алмазу, кристалізованих в системі Mg–Zn–B–C, він зростає у всьому діапазоні концентрацій бору (рис. 6).

Традиційно збільшення вмісту домішок призводить до того, що після нагрівання кристалу алмазу зменшується його міцність. Втрату міцності пов'язують з дією двох чинників – невідповідністю терморозширення алмазу і матеріалу включень при нагріванні та хімічною взаємодією між ними. Для алмазних порошоків, одержаних в системі Mg–Zn–B–C, термостабільність залежить лише від рівня внутрішніх напружень, які виникають внаслідок різниці коефіцієнтів терморозширення і об'ємного стиснення алмазу та матеріалу включень, оскільки не відбувається хімічної взаємодії компонентів

даної системи з вуглецем без тиску. Результати розрахунку залежності залишкових напружень розтягу в алмазних зернах від зміни фаз у включеннях алмазного порошку, одержаного в системі Mg–Zn–B–C, наведено на рис. 7 [22]. Відповідно до розрахунків, збільшення вмісту B і B_4C та зменшення Mg і Zn у включеннях зменшує рівень напружень розтягу у кристалах алмазу при термообробці (1100 °C).

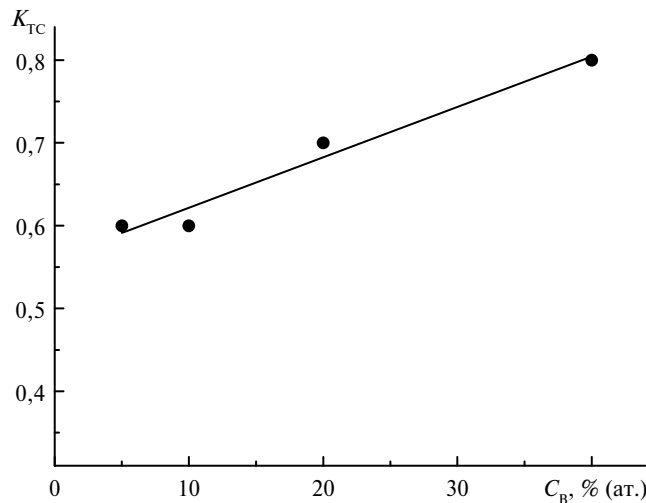


Рис. 6. Залежність коефіцієнта термостабільності $K_{T,c}$ алмазного порошку зернистістю 125/100, одержаного в системі Mg–Zn–B–C, від концентрації бору в шихті.

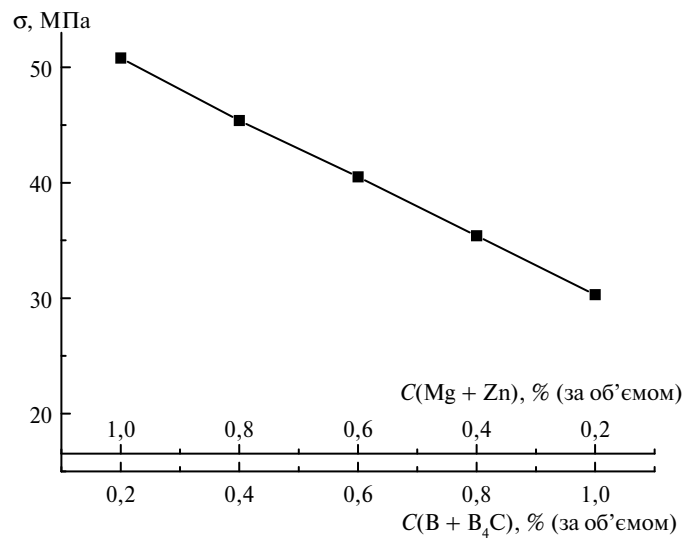


Рис. 7. Залежність залишкових напружень розтягу в алмазному зерні при температурі 1100 °C від вмісту в ньому включень B і B_4C

Експлуатаційні властивості

Алмазні порошки широко використовують для обробки поверхні шліфуванням та поліруванням методом вільного абразиву. Проте в процесі шліфування алмазні частинки утворюють конгломерати, які залишають подряпини на поверхні, що негативно впливає на її якість. Причина конгломерації – кулонівська взаємодія між алмазними частинками, на яких зосереджений стати-

чний електричний заряд. Дослідження тонкого алмазного шліфування поверхні сапфіру методом вільного абразиву, яким служили електропровідні алмазні порошки з питомим електроопором 10^2 Ом·см, одержані в системі Mg–Zn–B–C, та алмазні порошки з питомим опором 10^{13} Ом·см, одержані в системі Ni–Mn–C, показали, що використання електропровідних алмазних порошоків запобігає конгломерації та дозволяє отримувати поверхню без подряпин [23].

Характеристики процесу тонкого алмазного шліфування плоских поверхонь деталей з сапфіру для оптико-електронної техніки вказаними алмазними порошками у вільному стані наведено в табл. 4. Продуктивність ТАШ пластин із сапфіру алмазним порошком, одержаним в системі Mg–Zn–B–C, має значення, яке на 27 % перевищує аналогічний показник для алмазного порошку AC6, одержаного в системі Ni–Mn–C. Параметр шорсткості *Ra* оброблених поверхонь для обох порошоків однаковий [23].

Таблиця 4. Характеристики процесу тонкого алмазного шліфування поверхні сапфіру

| Порошок | Продуктивність шліфування <i>Q</i> | |
|--|--|--------|
| | мг/хв | мкм/хв |
| AC6 50/40 (Ni–Mn–C) | 39,7 | 6,0 |
| 50/40 (Mg–Zn–B–C) | 50,5 | 7,6 |
| Шорсткість обробленої поверхні <i>Ra</i> , мкм | | |
| AC6 50/40 (Ni–Mn–C) | 0,12–0,15 (подряпини шириною до 100 мкм) | |
| 50/40 (Mg–Zn–B–C) | 0,12–0,15 (подряпини відсутні) | |

При використанні алмазних порошоків для ТАШ сильний вплив на ефективність і якість обробки поверхонь сапфіру мають їхні морфологічні характеристики. Результати діагностики морфометричних характеристик алмазного порошку, одержаного в системі Mg–Zn–B–C і (для порівняння) одержаного в системі Ni–Mn–C, наведено в табл. 5, загальний вигляд зерен алмазних порошоків – на рис. 8.

Алмазні порошки, одержані в системі Ni–Mn–C, мають в середньому по сім ріжучих кромки на зерно з кутом загострення $81,36^\circ$, тоді як зерна порошку, одержаного в системі Mg–Zn–B–C, мають більшу кількість кромки – дев'ять, проте з тупішим кутом загострення – $95,31^\circ$.

За розмірними характеристиками (F_{\max} , F_{\min} , d_c , d_e), більші значення мають зерна алмазного порошку 1. Значення Feret-видовження та коефіцієнта сплюснення зерен порошку 1 більші, тобто вони є більш видовженими та більш плоскими. Зерна порошку 2 є більш близькими до круга і еліпса за формою. Значення параметра шорсткості *Ra* і питомого периметра зерен для обох порошоків однакові. За однорідністю властивостей форми і розмірів зерен порошоків більш однорідними є зерна алмазного порошку 2.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

На основі результатів фазових перетворень в системах Mg–Zn–B–C, Mg–Zn–C, Mg–B–C, Mg–Zn, Mg–B і Mg–Zn–B та досліджень властивостей алмазу узагальнимо особливості процесу кристалізації алмазу в системі Mg–Zn–B–C і опишемо вплив зміни співвідношень компонентів системи на його властивості.

Таблиця 5. Морфометричні характеристики алмазних шліфпорошків статичного синтезу

| Характеристика розміру (I), форми (II), топографії поверхні (III) зерен | | AC6 50/40 Ni–Mn–C | | 50/40 Mg–Zn–B–C | |
|---|--|-------------------|--------------|-----------------|--------------|
| | | Середнє | Однорідність | Середнє | Однорідність |
| I | Максимальний діаметр Feret F_{\max} , мкм | 87,24 | 0,5377 | 71,23 | 0,6267 |
| | Мінімальний діаметр Feret F_{\min} , мкм | 55,42 | 0,6718 | 49,2 | 0,7193 |
| | Середній розмір зерна d_c , мкм | 71,33 | 0,6307 | 60,21 | 0,6241 |
| | Еквівалентний діаметр зерна d_e , мкм | 63,63 | 0,6788 | 55,59 | 0,6694 |
| II | Коефіцієнт сплюснення зерен $K_{\text{спл}}$ | 0,7146 | 0,7568 | 0,8577 | 0,9542 |
| | Компактність (форм-фактор округлості фактичної поверхні проекції зерна) f_c | 1,6267 | 0,3942 | 1,4335 | 0,5524 |
| | Еліптичність E_l | 1,6204 | 0,3209 | 1,4608 | 0,3876 |
| | Feret-видовження (аналог коефіцієнта форми за ДСТУ 3292 та ГОСТ 9206–80) F_e | 1,6092 | 0,3921 | 1,459 | 0,4396 |
| III | Питомий периметр $P_{\text{шт}}$, мкм ⁻¹ | 0,0871 | 0,4479 | 0,089 | 0,4429 |
| | Шорсткість зерен Rg | 1,0954 | 0,5716 | 1,0813 | 0,5651 |
| | Кількість зерен в одному караті N , шт. | 673100 | | 1524200 | |
| | Кількість ріжучих кромки n , шт. | 7,1 | | 9 | |
| | Кут загострення ріжучих кромки ϕ , град | 81,36 | | 95,31 | |

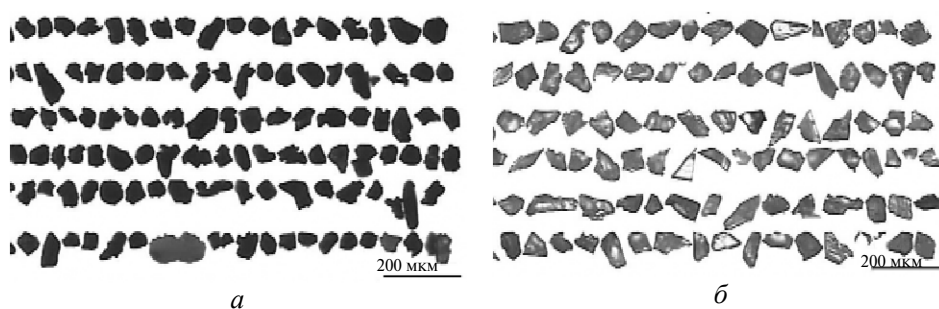


Рис. 8. Зображення окремих алмазних зерен порошків, одержаних в системі Mg–Zn–B–C (а) і в системі Ni–Mn–C (AC6) (б).

Першим етапом процесу одержання алмазу є приготування сплаву-розчинника вуглецю. Одержання сплаву Mg–Zn–B відбувається під тиском 3 ГПа при температурі 1250 °С. За таких умов утворюється розплав магнію та цинку, евтектична температура плавлення якого становить 340 °С за нормального тиску [26], а з урахуванням того, що при зростанні тиску на 1 ГПа температура плавлення цинку зростає приблизно на 50 град [24, стор. 301], при тиску 3 ГПа температура плавлення даного сплаву становить близько 500 °С.

Фазовий склад та структура сплаву, які формується після охолодження, є нехарактерними для кристалізації сплавів евтектичного типу. Так, у разі утворення рідкого розчину і кристалізації за евтектичним типом при охолодженні першою має кристалізуватись фаза, кількість якої у надлишку, а міжзеренний простір займати евтектична структура. Крім того, після виділення з розчину при охолодженні кожна фаза має переходити в кристалічний стан, що є умовою фазових перетворень. В даному випадку сплав має структуру, в якій зерна формуються на основі металів, а борвмісна фаза перебуває у вихідному аморфному стані, займаючи міжзеренний простір (див. рис. 1, б). Як-що взяти до уваги, що в системі Mg–B бор розчиняється в рідкому магнії, то можна стверджувати, що цинк суттєво обмежує розчинність бору в розплаві Mg–Zn. Ще одним свідченням цього є результати [25], де досліджували фазові перетворення hBN→cBN в умовах високого тиску в системі Mg–B–N. В цій роботі вводили цинк до даної системи з метою зниження температури фазового переходу hBN→cBN. Проте виявилось, що при наявності в системі цинку фазове перетворення взагалі не відбувається. Таким чином, можна зробити висновок, що концентрація бору, розчиненого в сплаві Mg–Zn–B, є низькою.

Відомо, що хімічна взаємодія бору з цинком повністю відсутня, повідомляється тільки про існування розчину цинку в борі Zn_xB_{1-x} , $0 < x \leq 0,043$ ($ZnB_{\sim 22}$) [26]. Взаємодія магнію з бором досліджувалась в [11, 27], де встановлено, що в системі Mg–B при тисках 4,5 та 2,0 ГПа утворюються сполуки MgB_2 , MgB_4 , MgB_7 , MgB_{12} , MgB_{20} , причому не відбувається утворення твердого розчину бору в магнії, а при мінімальній кількості вмісту бору утворюється сполука MgB_2 . Дослідження потрійної системи Mg–Zn–B показали, що при введенні цинку хімічна взаємодія між магнієм і бором, що веде до утворення вказаних сполук, не відбувається.

Згідно з аналізом розподілу елементів в сплаві Mg–Zn–B (див. рис. 3) частина бору приймає участь в утворенні дисперсної системи (колоїдного розчину чи суспензії). Цьому сприяє те, що розміри частинок бору, який використовується, становлять 0,5–40 мкм, що задовольняє умовам утворення таких систем. Зважаючи на те, що бор не утворює сполуки в даній системі та майже не розчиняється, лише таким способом він здатний бути розподіленим по всьому об'єму. Крім того, утворення колоїдного розчину ще раз підтверджує, що бор майже не розчинний в сплаві Mg–Zn, оскільки умовою утворення таких розчинів є нерозчинність дисперсної фази в дисперсійному середовищі.

Саме такий сплав Mg–Zn–B використовували для кристалізації алмазу. Кристалізацію алмазу проводили при дії тиску 8 ГПа і температури 1800 °C на суміш подрібненого сплаву з порошком графіту. При тиску 8 ГПа зі зростанням температури починає відбуватись взаємодія магнію з вуглецем, в результаті якої утворюється стабільний в умовах високого тиску карбід магнію. Фазовий аналіз продукту кристалізації показав, що після охолодження кристалізуються фаза $MgZn_2$ і вільний цинк Zn на відміну від сполуки $Mg_{51}Zn_{20}$, збагаченої магнієм, яка була присутня в вихідному сплаві. Це вказує на те, що не весь магній вступає у взаємодію, певна його частина залишається в розчині, при цьому його концентрація в розплаві Mg–Zn зменшується. Процес утворення карбіду магнію може продовжуватись до певної концентрації магнію в сплаві, при якій утворення карбіду магнію термодинамічно не вигідне. Таким чином, присутність цинку обмежує кількість магнію, яка приймає участь у взаємодії з вуглецем. Відповідно, при температурі розпаду карбіду магнію (перитектичне перетворення) зменшується кількість вуглецю,

який виділяється в розчин після розпаду даного карбіду. Алмаз кристалізується через розпад карбіду магнію за перитектичним перетворенням $MgC - C_{алмаз} + \text{рідина}$ при температурі 1800 °С [28]. Швидкість кристалізації алмазу залежить від пересичення розчину, відповідно, від кількості виділеного вуглецю. Отже, вона зменшується при зменшенні концентрації виділеного вуглецю в розплаві внаслідок наявності цинку.

Кристалізація алмазу супроводжується входженням в кристал домішкових атомів та фазових включень, які впливають на властивості алмазу.

Внаслідок наявності бору в розплаві він входить в ґратку алмазу як домішка заміщення і викликає в алмазі електропровідність. Електропровідність алмазу змінюється зі зміною концентрації бору в ґратці. Концентрація бору, який входить в ґратку алмазу, залежить від концентрації бору, розчиненого в розплаві сплаву-розчинника. Отже і електропровідність алмазу також залежить від цієї величини.

В системі $Mg-Zn-B-C$ зміна вмісту бору в шихті в межах від 5 до 20 % (ат.) практично не впливає на електропровідність одержаних в ній кристалів алмазу. Це можна пояснити тим, що розчинність бору в сплаві $Mg-Zn$ не змінюється. Проте при концентрації бору 40 % (ат.) питомий електроопір зростає, тобто електропровідність алмазу, одержаного в цій системі, знижується. Це означає, що концентрація розчиненого бору знижується. Причиною цього може бути зміна співвідношення компонентів розчинника $Mg-Zn$, оскільки частина атомів магнію приймає участь в утворенні сполуки MgB_2C_2 (табл. 3). Крім того відомо [19], що значення питомого електроопору алмазу, кристалізованого в системі $Mg-Zn-B-C$, на три порядки більше у порівнянні з алмазом, одержаним в системі без цинку – $Mg-B-C$, тобто наявність цинку в сплаві-розчиннику знижує електропровідність. Отже, можна зробити висновок, що концентрація розчиненого бору в сплаві $Mg-Zn-B$ залежить від співвідношення між вмістом магнію та цинку, і, скоріше за все, зі зростанням вмісту цинку електропровідність алмазу зменшується. Це дає можливість з допомогою зміни співвідношення компонентів магнію та цинку отримувати алмази з заданим значенням електропровідності.

Різниця атомних розмірів бору і вуглецю викликає викривлення ґратки кристалу алмазу, що веде до зміни фізико-механічних властивостей. Входження в ґратку алмазу бору викликає зміну міжфазної енергії межі розподілу кристал-ростове середовище і поверхневої енергії алмазу [29]. Зміна міжфазної енергії має вплив на кристалізацію алмазу. Такий ефект спостерігається при кристалізації алмазу в системі $Mg-B-C$ [19], де при збільшенні вмісту бору в інтервалі 0–5 % зростає коефіцієнт перетворення графіт-алмаз, і в системі $Mg-Zn-B-C$ [30] з вмістом бору в інтервалі 0–1 %, де проявляється зміна форми зерен алмазу внаслідок зміни швидкості їхнього росту. Зміна поверхневої енергії алмазу викликає зміну габітусу вирощених алмазних кристалів. Проте при кристалізації алмазу в системі $Mg-Zn-B-C$ гранична розчинність бору та ступінь його входження в ґратку алмазу не змінюються зі зміною концентрації бору в вихідній шихті в інтервалі 5–40 % (ат.), отже збільшення вмісту бору в шихті не повинно впливати на габітус кристалів алмазу, вирощених в цій системі.

Зміна міцності та термостабільності алмазного порошку зі зростанням вмісту бору в шихті, а також зміна коефіцієнта перетворення вуглецю в алмаз свідчать про те, що бор впливає на процес кристалізації алмазу, хоч концентрація його атомів у сплаві обмежена. Це може відбуватись за умови, що кристалізація алмазу відбувається відповідно з теорією колоїдного чи колоїдно-

атомного розчину [31], при цьому бор разом з вуглецем бере участь у його утворенні. Дисперсними частинками в даному сплаві є як частинки бору, так і частинки вуглецю. Співвідношенням вуглецю та бору в шихті буде визначатися співвідношення їхніх частинок в колоїдному розчині. Колоїдні частинки бору можуть бути центрами кристалізації алмазу, а зі збільшенням кількості центрів кристалізації при збільшенні вмісту бору в шихті зростає кількість синтезованих кристалів алмазу, що збільшує вихід алмазу. Крім того, ці частинки беруть участь у формуванні включень в алмазних кристалах, але не впливають на їхню загальну електропровідність. Фазові включення мають значний вплив на фізико-механічні властивості кристалів алмазу. Через зростання кількості колоїдних частинок бору в розчині при рості алмазних зерен в них зростає кількість включень бору, що знижують їхню міцність.

Відомо, що зі зростанням вмісту дефектів у кристалі алмазу його міцність і термостабільність знижується. Проте у випадку кристалізації алмазу в системі Mg–Zn–B–C встановлено, що зі зростанням вмісту бору в шихті міцність алмазних порошків знижується, а термостабільність зростає [22]. Ці два ефекти можуть проявлятися одночасно для одного порошку у випадку, якщо вміст включень збільшується, але при цьому вони змінюються таким чином, що після дії на порошок високої температури негативний вплив включень на міцність кристалів алмазу зменшується.

Як було показано в [22], головною причиною зниження міцності після нагрівання алмазного порошку, синтезованого в даній системі, є напруги, які виникають в наслідок різниці між коефіцієнтами термічного розширення та об'ємного стиску алмазу та матеріалу включення. Матеріалом включень є фази, які присутні в розплаві – розчиннику вуглецю та утворилися внаслідок дії на систему високих тиску та температури. Розрахунки внутрішніх напружень показують, що зростання вмісту бору та борвмісних сполук у включеннях приводить до зменшення напружень, які виникають при дії температури 1100 °C, що сприяє зростанню коефіцієнта термостабільності.

Дослідження розподілу по міцності зерен алмазного порошку, синтезованого в даній системі [32], показали, що діапазон значень руйнуючого навантаження має широкий інтервал. Більшість зерен має показник міцності менший середнього значення, але в певній частині зерен він перевищує середнє значення в декілька разів. Такий розподіл значень описується функцією Вейбула. Аналогічний характер розподілу міцності зерен спостерігається для алмазних порошків, отриманих при інших концентраціях бору, а також для алмазних порошків марок AC6, AC15, AC20, AC32, AC50, AC65, AC80, AC100, одержаних в системі Ni–Mn–C [33]. Ці результати засвідчують, що розподіл зерен за міцністю не залежить від показника міцності чи ростової системи алмазу.

Форма кристалів алмазного порошку суттєво впливає на його експлуатаційні властивості. Вона визначається умовами кристалізації та корелює зі значенням міцності. Дослідження морфометричних характеристик алмазних порошків, одержаних в системах Mg–Zn–B–C та Ni–Mn–C, показали, що алмазні кристали, вирощені в системі Mg–Zn–B–C, більш близькі до круга і еліпса за формою, мають більшу однорідність форми між різними зернами та більшу кількість ріжучих кромek на зерно при тому, що вказані порошки мають близькі значення міцності. Це може бути викликано великою кількістю включень в кристалах алмазу внаслідок високої швидкості їх росту, або впливом цинку та бору на форму алмазних зерен при їхньому рості в процесі кристалізації. Внаслідок описаної зміни форми частинок алмазного порошку

продуктивність обробки поверхні сапфіру тонким алмазним шліфуванням методом вільного абразиву підвищується на 27 % [23]. Крім того, за рахунок електропровідності алмазних кристалів вдається запобігти їхній конгломерації та отримувати поверхню без подряпин.

ВИСНОВКИ

При формуванні сплаву Mg–Zn–B цинк послаблює хімічну взаємодію магнію та бору.

В сплаві, одержаному при температурі 1250 °C і тиску 3 ГПа за концентрації бору в вихідній суміші 17–72 % (ат.), основними фазами є електронна сполука Mg₅₁Zn₂₀ і аморфний бор, що утворюють структуру з пластинчастих зерен Mg₅₁Zn₂₀, між якими рівномірно розміщений бор.

Розчинність бору в розплаві Mg–Zn обмежена і визначається співвідношенням між вмістом магнію та цинку. При концентраціях бору в вихідній шихті, нижчих розчинності бору в розплаві, атоми бору входять як домішки заміщення в ґратку синтезованих кристалів алмазу і надають їм електропровідності акцепторного типу. При концентраціях бору в вихідній шихті, які перевищують розчинність бору в розплаві, відбувається утворення в ньому колоїдного розчину бору, частинки якого служать центрами кристалізації алмазних частинок.

Магній більш активно взаємодіє з вуглецем, ніж з бором, утворюючи карбід MgC₂. Після кристалізації алмазу в системі Mg–Zn–B–C утворення карбиду магнію приводить до зміни співвідношення компонентів розчинника, в результаті чого відбувається перетворення фази Mg₅₁Zn₂₀ на MgZn₂.

При кристалізації алмазу наявність цинку в сплаві з магнієм сповільнює швидкість кристалізації за рахунок розчинення магнію, що знижує розчинність вуглецю в сплаві.

Внутрішні напруження та термостабільність алмазних порошків залежать від вмісту бору в шихті. При збільшенні вмісту бору внутрішні напруження знижуються, внаслідок чого зростає термостабільність.

За рахунок електропровідності зерен алмазного порошку, синтезованого в системі Mg–Zn–B–C, при тонкому алмазному шліфуванні абразивом у вільному стані вдається отримувати поверхню без подряпин.

Зерна алмазного порошку, синтезованого в системі Mg–Zn–B–C, в порівнянні з порошком, синтезованим в системі Ni–Mn–C, є більш близькими до круга і еліпса за формою і менш плоскими, мають більше ріжучих кромek та більший кут загострення.

Використання алмазного порошку, одержаного в системі Mg–Zn–B–C, з показником міцності 8 Н, що відповідає марці АС6, дозволяє підвищити продуктивність шліфування на 27 % у порівнянні з алмазним порошком марки АС6, одержаним в системі Ni–Mn–C.

Исследована кристаллизация алмаза в системе Mg–Zn–B–C в условиях его термодинамической стабильности, фазовые превращения, происходящие при получении сплава-растворителя углерода и кристаллизации алмаза, структура сплава и свойства полученных алмазных кристаллов. Описаны процессы формирования акцепторных центров и включений в кристаллах алмаза, вызванные введением бора в ростовую систему. Установлено, что использование алмазного порошка, полученного в данной системе, для абразивной обработки поверхностей деталей из сапфира позволяет повысить производительность и качество обработки по сравнению с порошком, полученным в системе Ni–Mn–C.

Ключевые слова: кристаллизация алмаза, легированный бором алмаз, фазовые превращения, показатель прочности кристаллов алмаза, термостабильность кристаллов алмаза.

The study results of diamond crystallization in its thermodynamic stability in the Mg–Zn–B–C system are described. Phase transformations occurring in the preparation of the carbon-solvent alloy and the crystallization of diamond, structure of alloy and properties of obtained diamond crystals are investigated. Formation processes of acceptor centers and inclusions in diamond crystals caused by the introduction of boron in growth system have been described. It was found that use of diamond powder obtained in the above system for abrasive machining of surfaces of the sapphire details can increase productivity and quality of treatment, compared with the powder obtained in the Ni–Mn–C system.

Keywords: crystallization of diamond, boron-doped diamond, phase transformations, strength index of diamond crystals, the thermal stability of diamond crystals.

1. Соболев Е. В., Литвин Ю. А., Самсоненко Н. Д. и др. О состоянии примесного азота в искусственном алмазе // Физика твердого тела. – 1968. – **10**, N 7. – С. 2266–2268.
2. Chrenko R. M., Tuft R. E., Strong H. M. Transformation of the state of nitrogen in diamond // Nature. – 1977. – **270**, N 5633. – P. 141–144.
3. Evans T. Aggregation of nitrogen in diamond, in the properties of natural and synthetic diamonds. – London: Academic Press, 1992. – 710 p.
4. Винс В. Г., Елисеев А. П., Сарин В. А. Физические основы современных методов облагораживания природных алмазов и бриллиантов // Драгоценные металлы. Драгоценные камни. – 2008. – **180**, № 12. – С. 155–163.
5. Пат. 1315778 Великобритания, Int. C 01 B 31/06. Способ синтеза алмазов / А. А. Шульженко, А. Ф. Гетьман. – Опубл. 12.08.71.
6. Шульженко А. А., Игнатъева И. Ю., Осипов А. С. и др. Особенности синтеза алмазов в ростовых системах, содержащих цинк и магний // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2000. – С. 15–22.
7. Шульженко А. А., Новиков Н. В., Чипенко Г. В. Особенности роста алмаза в системах на основе магния // Сверхтв. материалы. – 1988. – № 3. – С. 10–11.
8. Кирова Н. Ф., Колчманов Н. А., Рывкин Ю. М. Влияние примеси бора на термическую стойкость монокристаллов синтетических алмазов // Синт. алмазы. – 1976. – Вып. 2. – С. 17–21.
9. Устинцев В. М., Крук В. Б. Свойства алмазов, легированных бором // Там же. – С. 21–25.
10. Бакуль В. Н., Вишневский А. С., Гетьман А. Ф. и др. Некоторые оптические и электрические свойства полупроводниковых алмазов, синтезированных в системе Fe–Mg–Zn–C // Там же. – 1975. – Вып. 1. – С. 3–6.
11. Туркевич В. З., Кулик О. Г., Иценко П. П. и др. Диаграмма состояния системы Mg–B при высоких давлениях // Сверхтв. материалы. – 2003. – № 1. – С. 9–14.
12. Петасюк Г. А. Системно-критеріальний метод кількісної оцінки однорідності надтвердих дисперсних матеріалів // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2003. – № 5. – С. 101–105.
13. Новиков Н. В., Богатырева Г. П., Петасюк Г. А. К вопросу повышения информативности морфологических характеристик порошков из сверхтвердых материалов, определяемых на видео-компьютерных диагностических комплексах // Сверхтв. материалы. – 2005. – № 3. – С. 73–85.
14. Сафонова М. Н., Петасюк Г. А., Сыромятникова А. С. Компьютерно-аналитические методы диагностики эксплуатационных характеристик алмазных порошков и композиционных материалов на их основе. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2013. – 222 с.
15. Петасюк Г. А. Экстраполяционно-геометрический метод измерения внешней удельной поверхности порошков сверхтвердых материалов // Измерительная техника. – 2008. – № 1. – С. 59–64.
16. Петасюк Г. А., Сирота Ю. В. Аналитическое определение количества зерен в одном карате алмазного порошка на основе экстраполяционно-аффинной 3D модели зерна // Сверхтв. материалы. – 2012. – № 3. – С. 70–82.

17. *Петасюк Г. А.* Інтерпретаційні і прикладні аспекти деяких морфологічних характеристик порошків надтвердих матеріалів // Там же. – 2010. – № 2. – С. 80–95.
18. *Petasyuk G. A.* System and criterial method of the identification and quantitative estimation of the geometrical shape of the abrasive powder grains projection // Powder Technology. – 2014. – 264. – P. 78–85.
19. *А. с. 768133 СССР.* Шихта для синтеза электропроводного алмаза / А. С. Вишневский, А. Г. Гонтарь, А. А. Шульженко, Г. В. Чипенко. – Заявл. 26.12.1978; Опубл. 06.06.1980.
20. *Коваленко Т. В., Ивахненко С. А., Белявина Н. Н. и др.* Особенности выращивания монокристаллов алмаза в системах на основе магния при температуре до 2000 °С // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2010. – Вып. 13. – С. 255–259.
21. *Лякишев Н. П.* Диаграммы состояния двойных металлических систем: В 3 т. – М.: Машиностроение, 2001. – Т. 3, Кн. 1. – 972 с.
22. *Чернієнко О. І., Бочечка О. О.* Розрахунок внутрішніх залишкових напружень у зернах алмазного порошку, синтезованого в системі Mg–Zn–B–C // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2012. – Вып. 15. – С. 321–324.
23. *Чернієнко О. І., Ковальов С. В., Петасюк Г. А. та ін.* Використання алмазного порошку, синтезованого в системі Mg–Zn–B–C, для тонкого шліфування сапфіру // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2014. – Вып. 17. – С. 471–476.
24. *Тонков Е. Ю.* Фазовые превращения соединений при высоком давлении: В 2 кн. Кн. 2 / Под ред. Е. Г. Понятовского. – М.: Металлургия, 1988. – 358 с.
25. *Іценко П. П.* Діаграма стану і закономірності синтезу кубічного нітриду бору в системі Mg–B–N: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – Київ, 2006. – 20 с.
26. *Лякишев Н. П.* Диаграммы состояния двойных металлических систем: В 3 т. – М.: Машиностроение, 1996. – Т. 1. – 992 с.
27. *Turkevich V. Z., Prikhna T. A., Kozurev A. V.* Phase diagram of the Mg–B system at 2 GPa and peculiarities of high-pressure manufacture of MgB₂-based blocks with high critical currents // High Pressure Res. – 2009. – 29, N 1. – С. 87–92.
28. *Игнатьева И. Ю., Барабаш О. М., Легкая Т. Н.* Изучение эволюции диаграммы состояния системы Mg–C в зависимости от давления на основе термодинамических расчетов // Сверхтв. материалы. – 1990. – № 5. – С. 3–7.
29. *Логінова О. Б.* Високотемпературні капілярні процеси в системах металевих розплав – різні модифікації вуглецю та нітриду бору: Автореф. дис. ... д-ра хім. наук. – Київ, 2002. – 32 с.
30. *Свирид К. А., Петасюк Г. А., Романко Л. О. та ін.* Зміна електроопору алмазних порошків, синтезованих в системі Mg–Zn–B–C, при пресуванні // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ НАН Украины, 2009. – Вып. 12. – С. 370–374.
31. *Лоладзе Н. Т., Церодзе М. П.* О влиянии поверхностных свойств металлического расплава на процесс алмазобразования в системе Me–C // Сверхтв. материалы. – 2010. – № 2. – С. 60–67.
32. *Чернієнко О. І., Бочечка О. О., Лошак М. Г. та ін.* Міцність алмазних порошків, синтезованих в системі Mg–Zn–B–C // Там же. – 2012. – № 2. – С. 29–37.
33. *Чернієнко О. І., Бочечка О. О., Сирота Ю. В.* Статистичне дослідження статичної міцності алмазних порошків // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2013. – Вып. 16. – С. 319–325.

Ін-т надтвердих матеріалів
ім. В. М. Бакуля НАН України

Надійшла 23.04.15