

DOI:

УДК 621.921.34.678.036.661.66

В.І. Лавріненко¹, докт. техн. наук, професор, *lavrinenko@ism.kiev.ua*

В.Г. Полторацький¹, канд. техн. наук, ст. наук. співр., *vg.poltoratsky@gmail.com*

О.О. Пасічний¹, канд. техн. наук, ст. наук. співр., *ceramic@ism.kiev.ua*

В.Ю. Солод², канд. техн. наук, доцент, *v_solod@ukr.net*

Д.Г. Музичка², канд. техн. наук, доцент, *muzichka@ua.fm*

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України

²Дніпровський державний технічний університет МОН України

МОДИФІКУВАННЯ ТЕРМОСТІЙКИМИ ОКСИДАМИ І ХЛОРИДАМИ ПОВЕРХНІ ЗЕРЕН ШЛІФПОРОШКОВ СИНТЕТИЧНОГО АЛМАЗУ ДЛЯ ЗАСТОСУВАННЯ В ШЛІФУВАЛЬНОМУ ІНСТРУМЕНТІ

Досліджено процес модифікування поверхні зерен шліфпорошків синтетичного алмазу термостійкими оксидами та хлоридами металів та неметалів методом рідиннофазного нанесення. Досліджено структурно-морфологічні характеристики зовнішньої будови та визначено кількісний елементний склад поверхні модифікованих порошків. Проведено диференціальний термічний аналіз порошкових матеріалів, визначено коефіцієнт термостійкості. Показаний вплив модифікування алмазних зерен на зносостійкість алмазних кругів та шорсткість обробленої поверхні.

Ключові слова: модифікація, метод рідиннофазного нанесення, термостійкість, синтетичний алмаз, шліфпорошки, алмазний інструмент, зносостійкість, шорсткість.

The process of modification of the grain surface of synthetic diamond grinding powders by heat — resistant oxides and chlorides of metals and nonmetals by the method of liquid — phase deposition is investigated. The structural and morphological characteristics of the external structure have been studied and the quantitative elemental composition of the surface of modified powders has been determined. The differential thermal analysis of powder materials is carried out, the coefficient of heat resistance is determined. The influence of diamond grain modification on the wear resistance of diamond wheels and the roughness of the treated surface is shown.

Key words: modification, liquid-phase application method, heat resistance, synthetic diamond, grinding powders, diamond tool, wear resistance, roughness.

Постановка проблеми

В промисловості при обробці виробів з твердого сплаву, кераміки, скла та інших крихких матеріалів широко застосовуються алмазні синтетичні порошки марок АС6–АС20. Подальший розвиток сучасних технологій алмазної обробки пов'язаний із застосуванням в алмазному інструменті порошків з новими унікальними властивостями, особливою морфологією зерен, з підвищеною хімічною і термічною стійкістю [1]. Однією з причин підвищених витрат алмазів при експлуатації інструмента, а також при виготовленні деяких видів інструмента на металічній зв'язці, є схильність алмаза до окислення за умов високих температур. Розробка ефективних способів підвищення термостійкості шліфпорошків з надтвердих матеріалів, насамперед шліфпорошків абразивного призначення з порошків синтетичного алмаза, сприяє підвищенню якості шліфувального інструмента. Для підвищення термостійкості алмазів їх покривають металічним (металізація) або склокерамічним шаром, чи вводять в реакційну суміш, що застосовується при синтезі алмазів, легуючі добавки певних елементів [2—5].

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Останнім часом розроблені інші способи нанесення покриттів для підвищення термостійкості алмазів, такі як: вакуумне іонно-плазмове напилення [4], епітаксціальний синтез [6], магнетронне розпилення [7], спосіб рідиннофазного нанесення [8]. На наш погляд, перспективним є останній спосіб для модифікування поверхні зерен шліфпорошків надтвердих матеріалів термостійкими неорганічними неметалічними покриттями, оскільки він є економічно найбільш вигідним [9].

Формулювання мети дослідження

Метою даної роботи є визначення особливостей технології модифікування методом рідиннофазного нанесення термостійких неорганічних покриттів (оксидів і хлоридів металів і неметалів) на поверхню зерен шліфпорошків синтетичного алмаза марки АС6, що застосовуються для шліфувального інструмента в машинобудування.

Модифікування проводилося ізотермічним методом рідиннофазного нанесення з насичених розчинів як термостійких оксидів (B_2O_3 , Al_2O_3), хлоридів ($CaCl_2$, $NaCl$, $MgCl_2$, $FeCl_3$), так і їх сумішей ($B_2O_3+CaCl_2$, B_2O_3+NaCl) [10].

Виклад основного матеріалу

Модифікація поверхні твердого тіла методом рідиннофазного нанесення є процесом осадження речовини модифікатора у вигляді кристалів або плівок на поверхню твердого тіла, яка виділяється (кристалізується) з розчину.

Кристалізація речовини з розчину — це процес переходу розчиненої речовини з рідкої фази в тверду, кристалічну. Зазвичай він супроводжується появою безлічі дрібних монокристалів. Масова кристалізація викликана одночасним виникненням в пересиченому розчині багатьох центрів кристалізації, що може відбуватися при охолодженні або при нагріванні розчину. Таку кристалізацію можливо викликати не тільки зміною температури розчину, але і введенням іншого розчинника або, як в нашому випадку, видаленням частини розчинника при випарюванні розчину [11], а також внесенням затравочних кристалів, якими у даному випадку є зерна шліфпорошку синтетичного алмаза. Закріплення модифікатора на частинках такого порошку обумовлено процесом фізичної адсорбції — явищем поглинання деякими твердими тілами газів, солей і т.п. речовин з розчинів [12]. Активні центри, що існують на поверхні частинок синтетичного алмаза, є первинними центрами закріплення модифікатора [13]. Адсорбовані частинки при цьому зберігають свою молекулярну природу, тобто вони в хімічному сенсі незмінні. На рис. 1 показана схема процесу фізичної адсорбції (модифікації), де адсорбентом (а) є вихідний матеріал — шліфпорошок синтетичного алмаза, адсорбат (b) — осаджений шар речовини-модифікатора (B_2O_3 / $NaCl$ / $CaCl_2$ /...), адсорбтив (c) — насичений розчин речовини-модифікатора.

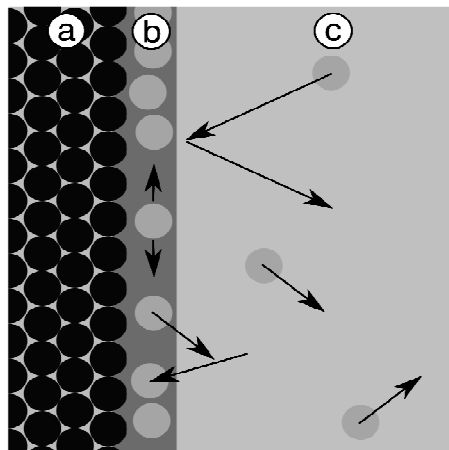


Рис. 1. Схема процесу фізичної адсорбції (модифікації): адсорбент (а), адсорбат (b), адсорбтив (розчин) (c)

При рідиннофазному способі формування осадженого шару з розчину термостійких сполук (наприклад, оксиду бору (B_2O_3); хлоридів кальцію ($CaCl_2$), магнію ($MgCl_2$), заліза (III) ($FeCl_3$) та ін.) при осадженні речовини на поверхню зерен порошкового матеріалу, відбувається кристалізація матеріалу шару, що осаджується. Цей процес має місце у випадку концентрації насичення розчину і є позитивним фактором, оскільки сприяє досягненню достатньої товщини осадженого шару. Як показали наші дослідження, у цьому випадку і при малій тривалості про-

цесу модифікації розмір утворених кристалів є значно меншим (на один-два порядки) у порівнянні з розміром зерен шліфпорошків, на які осаджуються кристали.

Вихідний шліфпорошок синтетичного алмаза АС6 125/100 — 25 ст змішували з 10—15 мл насиченого розчину речовини-модифікатора із застосуванням магнітної мішалки протягом 10 хв. при нормальних умовах. Надлишок розчину зливали, суміш, що залишилася, фільтрували. Отриману вологу масу порошку висушували, розмішуючи, при температурі 120 °С до сухого однорідного стану. Після нанесення покриття методом гравіметрії визначали відносну кількість речовини-модифікатора, а також зміну термостійкості покритих (модифікованих) порошків. Була проведена термообробка як вихідних, так і модифікованих зразків у повітрі трубчатої печі при температурі 800—900 °С протягом 30 хв. Зразки зважували до і після нагріву, і за результатами зважування був вирахований коефіцієнт термостійкості $K_{тс}$ (табл. 1).

Таблиця 1. Показники модифікування алмазних зерен шліфпорошку АС6 125/100

№	Алмазний порошок	Модифікатор	Кількість модифікатора, %	$K_{тс}$
1	АС6 125/100	CaCl ₂	8,2	0,95
2	АС6 125/100	NaCl	9,7	0,98
3	АС6 125/100	B ₂ O ₃	6,3	0,98
4	АС6 125/100	B ₂ O ₃ (тричі)	7,4	0,98
5	АС6 125/100	MgCl ₂	6,0	0,92
6	АС6 125/100	FeCl ₃	5,2	0,97
7	АС6 125/100	B ₂ O ₃ +CaCl ₂	8,7	0,94
8	АС6 125/100	B ₂ O ₃ +NaCl	9,2	0,98
9	АС15 250/200 (Ni)	B ₂ O ₃	5,9	0,95
10	АС6 125/100 (вихідний)	—	—	0,91

На рис. 2 показані зерна шліфпорошка синтетичного алмаза АС6 125/100, тричі модифікованого термостійким оксидом B₂O₃ (зразок № 4 в табл. 1) і приведені області, в яких був визначений елементний склад поверхні зерен методом локального рентгеноспектрального (ЛРС) аналізу (табл. 2). Степінь покриття зерен порошкового матеріалу, наприклад, оксидом бора (B₂O₃) в середньому складає 5,64 % (густина B₂O₃=2,55 г/см³, густина алмаза = 3,56 г/см³). Результати кількості ЛРС аналізу зразка № 4 (тричі модифікованого B₂O₃) засвідчують вміст вуглецю (алмаз) від 72,26 до 19,69 %, бора від 0,0 до 12,53 %, кисню від 22,58 до 67,79 %.

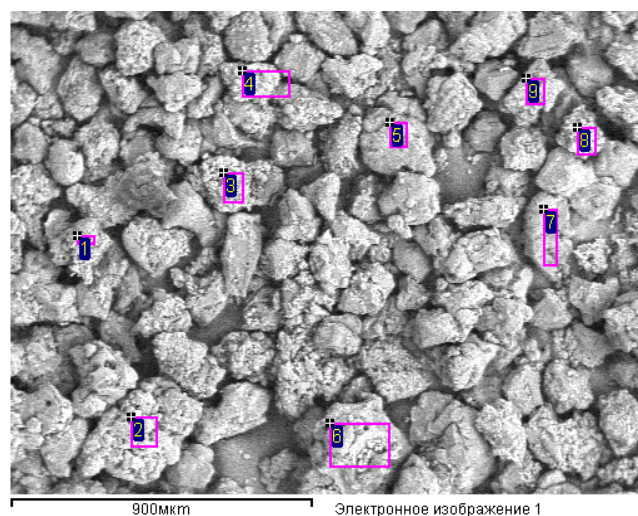


Рис. 2. Аналітичні області, в яких виконаний елементний аналіз, на поверхні зразка № 4

Таблиця 2. Результати кількісного елементного аналізу поверхні зразка № 4 (% за масою)

Номер спектра на рис. 2	Бор	Вуглець	Кисень
1	10.05	28.63	61.32
2	12.53	19.69	67.79
3	4.85	41.01	54.14
4	8.87	28.78	62.35
5	0.00	34.53	65.47
6	7.16	37.88	54.96
7	5.17	72.26	22.58
8	9.44	41.60	48.97
9	8.52	26.96	64.52

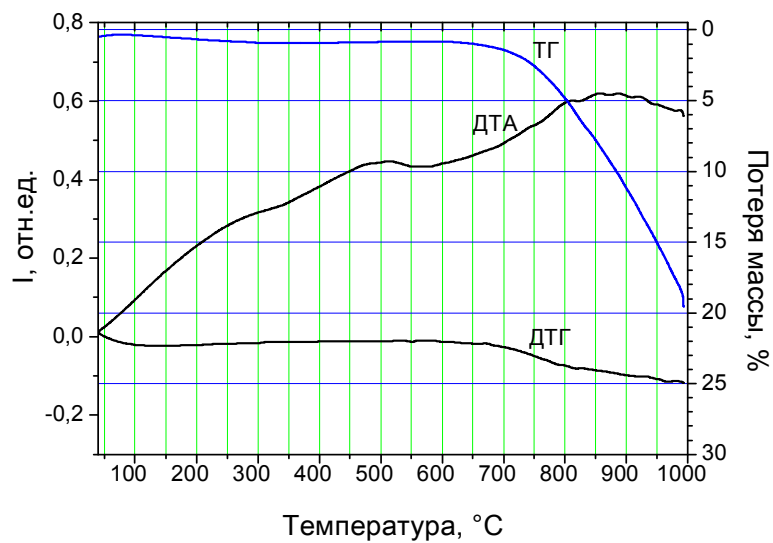
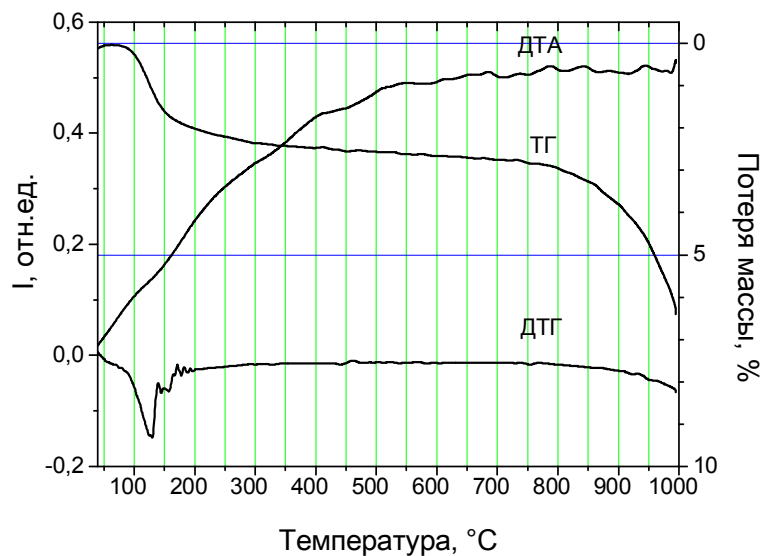


Рис. 3. Термограма зразка шліфпорошка алмаза АС6 125/100 (вихідного) — зразок № 10

Рис. 4. Термограма зразка шліфпорошка АС6 125/100, модифікованого В₂О₃ — зразок № 3

Вказані порошкові матеріали були досліджені методом диференційного термічного аналізу на дериватографі Q-1500 D. На рис. 3 і 4 представлені результати термогравіметричного (ТГ), диференціально-термогравіметричного (ДТГ) і диференціального термічного аналізу (ДТА) зразків шліфпорошка синтетичного алмаза АС6 125/100: зразок № 10 — вихідний, зразок № 3 — модифікований B_2O_3 .

Навіска зразків № 10 і № 3 — 150 мг, швидкість нагріву — 10 °/хв. Втрата маси після повного охолодження печі: зразок № 10 — 26,3 %, зразок № 3 — 7,5 %, тобто втрата маси модифікованого зразка є у 3,5 рази меншою у порівнянні з вихідним. Таким чином, на основі аналізу результатів проведених досліджень (див. табл. 1, рис. 3 і 4) можливо констатувати, що нанесення покриттів з неорганічних речовин (деяких оксидів і хлоридів) підвищує термостійкість шліфпорошків синтетичного алмаза.

Тепер надалі розглянемо, як модифікування поверхні алмазних шліфпорошків відбивається на експлуатаційних показниках шліфувальних кругів. Результати наведені в табл. 3.

Таблиця 3. Експлуатаційні показники алмазних шліфувальних кругів на полімерній зв'язці В2-08 з відносною концентрацією зерен у 100 % з різними варіантами модифікації поверхні алмазних зерен марки АС6 125/100 при шліфуванні твердого сплаву Т15К6 з продуктивністю 400 мм³/хв

Варіанти модифікування поверхні алмазних зерен в робочому шарі алмазних кругів 12А2-45° 125x5x3x32	Відносні витрати алмазів в крузі при шліфуванні, q , мг/г	Шорсткість обробленої поверхні за параметром Ra , мкм
Модифікування $B_2O_3 + Al_2O_3$	17	0,43
Модифікування $CaCl_2$	20	0,41
Модифікування $B_2O_3 + MgCl_2$	24	0,41
Модифікування $FeCl_3$	26	0,43
Модифікування B_2O_3	32	0,49
АС6 125/100 В2-08 100 без модифікування поверхні зерен	37	0,52
Модифікування $B_2O_3 + CaCl_2$	43	0,40
Модифікування $NaCl$	46	0,44

З даних табл. 3 видно, що модифікування дозволяє знизити витрати алмазів в кругах при шліфуванні і є наступний ряд модифікаторів по мірі збільшення зносостійкості кругів:

Без модифікування — $B_2O_3 - FeCl_3 - B_2O_3/MgCl_2 - CaCl_2 - B_2O_3/Al_2O_3$.

Різниця в зносі алмазного круга для першого місця цього ряду (без модифікування) і останнього (модифікування поверхні — $B_2O_3 + Al_2O_3$) складає 2,18. Тобто, модифікування поверхні алмазних зерен комбінацією $B_2O_3 + Al_2O_3$ гарантовано в 2 рази підвищує зносостійкість алмазних кругів.

Тепер звернемо увагу на показники шорсткості обробленої поверхні (див. табл. 3). Видно, що в усіх випадках модифікування шорсткість за параметром Ra знижується. При цьому, модифікатори, які дають найбільший ефект на зниження параметра Ra , можливо розташувати по порядку в ряд по мірі збільшення параметра Ra :

$B_2O_3/CaCl_2 - (CaCl_2 - B_2O_3/MgCl_2) - (FeCl_3 - B_2O_3/Al_2O_3) - NaCl$.

Крім того, покажемо, що при необхідності, зміною модифікатора поверхні алмазних зерен можливо вплинути на несучу здатність шорсткої поверхні, отриманої при шліфуванні (рис. 5). З рис. 5 видно, що модифікація поверхні зерен комбінацією $B_2O_3 + Al_2O_3$ дозволяє підвищити заповненість шорсткої поверхні і підвищити її несучу здатність (на рівні 50 % $R_{max} t_{50}$ складає майже 90 %). В свою чергу модифікація поверхні алмазних зерен модифікатором — $NaCl$ значно знижує заповненість шорсткого шару і знижує несучу здатність такої поверхні (t_{50} складає лише 28 %). Вкажемо, що і така поверхня може знайти застосування у тому випадку, коли нам необхідним є швидко припрацювати поверхню деталі.

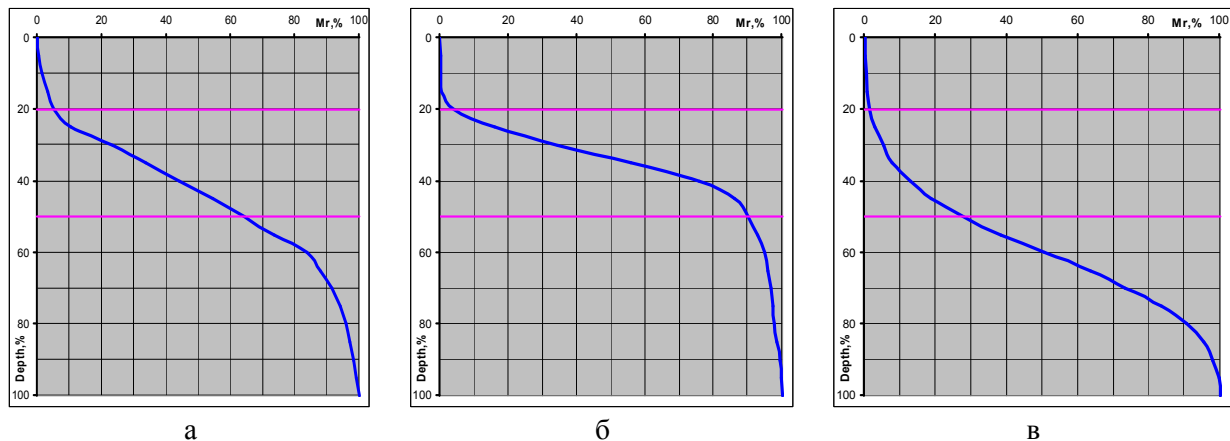


Рис. 5. Криві відносної опорної довжини профілю поверхні, обробленої кругом без модифікації поверхні алмазних зерен (а), з модифікацією поверхні зерен комбінацією $B_2O_3+Al_2O_3$ (б) і кругом с модифікацією поверхні зерен $NaCl$ (в) при шліфуванні твердого сплаву з продуктивністю $400 \text{ мм}^3/\text{хв}$

Висновки

1. Визначені умови модифікування термостійкими оксидами і хлоридами, а також їх сумішами, поверхні зерен шліфпорошків синтетичного алмаза.
2. Визначений кількісний елементний склад поверхні модифікованих порошоків.
3. Виконаний диференціальний термічний аналіз порошоків матеріалів і визначений коефіцієнт їх термостійкості. Втрата маси модифікованого B_2O_3 зразка у 3,51 рази є меншим аніж вихідного, не модифікованого.
4. Показано, що модифікування поверхні алмазних зерен комбінацією $B_2O_3+Al_2O_3$ гарантовано в 2 рази підвищує зносостійкість алмазних кругів.
5. Визначено, що зміною модифікатора поверхні алмазних зерен можливо вплинути на несучу здатність шорсткої поверхні, отриманої при шліфуванні. Показано, що модифікація поверхні алмазних зерен комбінацією $B_2O_3+Al_2O_3$ суттєво до 90 % збільшує несучу здатність обробленої таким кругом поверхні, а ось модифікація поверхні зерен хлоридом $NaCl$ суттєво (до 28 %) зменшує несучу здатність обробленої таким кругом поверхні.

Список використаної літератури

1. Лавриненко В.И., Солод В.Ю. Инструменты из сверхтвердых материалов в технологиях абразивной и физико-технической обработки. Каменское: ДДТУ, 2016. 529 с.
2. Шило А.Е. Неметаллические покрытия для порошков алмаза и кубонита. *Синтетические алмазы*. 1976. Вып. 6. С. 20–21.
3. Чистяков Е.М., Кухаренко С.А. Определение толщины никелевого покрытия зерен алмаза. *Сверхтвердые материалы*. 1983. Вып. 3. С. 48–50.
4. Спосіб виготовлення композиційного алмазовмісного матеріалу Пат. 70817А Україна: МПК С01В 31/06. Опубл. 15.10.2004; бюл. №10.
5. Шульженко А.А., Гаргин В.Г., Бочечка А.А., Романко Л.А. Влияние некоторых добавок на прочность и электрофизические свойства композита алмаз–карбид кремния. *Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр. / Отв.ред. А.А. Шульженко; НАН Украины. Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля. 2000. С. 79–88.*
6. Никитин Ю.И., Полторацкий В.Г. Исследования в области эпитаксиального синтеза алмаза. *Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр. / Отв.ред. А.А. Шульженко; НАН Украины. Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля. 2000. С. 186–196.*
7. Кузьмичёв А.И. Магнетронные распылительные системы. Киев: Аверс, 2008. 244 с.

8. Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. Москва: Мир, 1974. 540 с.
9. Богатырёва Г.П., Никитин Ю.И., Панова А.Н., Полторацкий В.Г. Влияние модифицирования поверхности на термостойкость и термopрочность шлифпорошков из синтетических алмазов. *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. науч. тр.* Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, НАН Украины, 2006. Вып. 9. С. 293–297.
10. Лавриненко В.І., Солод В.Ю., Кашинський І.С., Доброскок В.Л. Визначення оксидів, призначених для модифікування поверхні алмазних зерен, за їх функціональними характеристиками. *Надтверді матеріали.* 2020. № 6. С. 66–73.
11. Кристаллизация. http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_1829.html.
12. <http://wiki.laser.ru/index.php/Адсорбция>.
13. Богатырёва Г.П., Шевченко А.Д., Гайдай С.В., Лещенко О.В. Модифицирование наноалмазов оксидами переходных металлов. *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. науч. тр.* Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, НАН Украины, 2012. Вып. 15. С. 381–387.

MODIFICATION OF HEAT-RESISTANT OXIDES AND CHLORIDES OF GRAIN SURFACES OF SYNTHETIC DIAMOND GRINDING POWDERS FOR APPLICATION IN GRINDING TOOLS

Lavrinenko V., Poltoratskyi V., Pasichnyi O., Solod V., Muzichka D.

Abstract

Further development of modern technologies of diamond processing is connected with application in the diamond tool of powders with new unique properties, special morphology of grains, with the increased chemical and thermal stability. To increase the heat resistance of diamonds, they are covered with a metal (metallization) or glass-ceramic layer, or introduced into the reaction mixture used in the synthesis of diamonds, alloying additives of certain elements. Recently, other methods of coating to increase the heat resistance of diamonds have been developed, such as: vacuum ion-plasma sputtering, epitaxial synthesis, magnetron sputtering, the method of liquid-phase deposition. The latter method is promising for modifying the grain surface of grinding powders of superhard materials by heat-resistant inorganic non-metallic coatings, as it is the most economically advantageous.

Determining the features of the technology of modification by the method of liquid-phase application of heat-resistant inorganic coatings (oxides and chlorides of metals and nonmetals) on the surface of grains of grinding powders of synthetic diamond brand AC6, used for grinding tools in mechanical engineering.

Modification was performed by the isothermal method of liquid-phase application of saturated solutions of both heat-resistant oxides (B_2O_3 , Al_2O_3), chlorides ($CaCl_2$, $NaCl$, $MgCl_2$, $FeCl_3$), and their mixtures ($B_2O_3+CaCl_2$, B_2O_3+NaCl). Based on the analysis of the results of the research, it can be stated that the application of coatings of inorganic substances (some oxides and chlorides) increases the heat resistance of synthetic diamond grinding powders. Modification allows to reduce expenses of diamonds in wheels at grinding.

Conditions for modification of heat-resistant oxides and chlorides, as well as their mixtures, grain surface of synthetic diamond grinding powders are determined. Modification of the surface of diamond grains with a combination of $B_2O_3+Al_2O_3$ is guaranteed to double the wear resistance of diamond wheels. It is established that in all cases of modification the roughness of the parameter Ra decreases. It is determined that by changing the surface modifier of diamond grains it is possible to affect the bearing capacity of the rough surface obtained by grinding.

The development of effective ways to increase the heat resistance of grinding powders made of superhard materials, primarily abrasive grinding powders made of synthetic diamond powders, helps to improve the quality of the grinding tool.

References

- [1] Lavrinenko V.I., Solod V.YU. (2016). Instrumenty iz sverhtverdyh materialov v tehnologiyah abrazivnoi i fiziko-tehnicheskoi obrabotki. Kamenskoe: DDTU, 2016. 529 p. [in Ukraine]
- [2] SHilo A.E. (1976) Nemetallicheskie pokrytiya dlya poroshkov almaza i kubonita. *Sinteticheskie almazy*. 1976. Vyp. 6. P. 20–21.
- [3] CHistyakov E.M., Kuharenko S.A. (1983) Opredelenie tolschiny nikelovogo pokrytiya zeren almaza. *Sverhtverdye materialy*. 1983. Vyp. 3. P. 48–50.
- [4] Pat. 70817A Ukraïna, MPK7 C01B 31/06. (2016) Sposib vivotovlennya kompozitsiinogoalmazovmishnogo materialu / Novikov M.V., Nikitin YU.I., Bogatir'ova G.P., Poltorac'kii V.G., Dabija V.C., Borisova N.M. Opubl. 15.10.2004; byul. №10.
- [5] SHul'jenko A.A., Gargin V.G., Bochechka A.A., Romanko L.A. (2000) Vliyanie nekotoryh dobavok na prochnost' i elektrofizicheskie svoistva kompozitaalmaz–karbid kremniya. *Sintez, spekanie i svoistva sverhtverdyh materialov: Sb. nauch. tr. / Otv.red. A.A. SHul'jenko; NAN Ukrainy*. Kiev: ISM im. V.N. Bakulya. 2000. P. 79–88.
- [6] Nikitin YU.I., Poltorackii V.G. (2016) Issledovaniya v oblasti epitaksial'nogo sinteza almaza. *Sintez, spekanie i svoistva sverhtverdyh materialov: Sb. nauch. tr. / Otv.red. A.A. SHul'jenko; NAN Ukrainy*. Kiev: ISM im. V.N. Bakulya. 2000. P. 186–196.
- [7] Kuz'michyov A.I. (2008) Magnetrionnye raspylitel'nye sistemy. Kiev: Avers, 2008. 244 p.
- [8] Lodiz R., Parker R. (1974) Rost monokristallov. Moskva: Mir, 1974. 540 p.
- [9] Bogatyreva G.P., Nikitin YU.I., Panova A.N., Poltorackii V.G. (2006) Vliyanie modifizirovaniya poverhnosti na termostoikost' i termoprochnost' shlifporoshkov iz sinteticheskikhalmazov. *Porodorazrushayuschii i metalloobrabatyvayuschii instrument – tehnika i tehnologiya ego izgotovleniya i primeneniya. Sb. nauch. tr.* Kiev: ISM im. V.N. Bakulya, NAN Ukrainy, 2006. Vyp. 9. P. 293–297.
- [10] Lavrinenko V.I., Solod V.YU., Kashinskii I.S., Dobroskok V.L. (2020) Vznachennya oksidiv, pryznacheni dlya modifikuvannya poverhnialmaznih zeren, za ih funktsional'nimi harakteristikami. *Nadtverdi materialy*. 2020. № 6. P. 66–73.
- [11] http://www.chemport.ru/data/chemipedia/article_1829.html.
- [12] <http://wiki.laser.ru/index.php/Adsorbciya>.
- [13] Bogatyryova G.P., Shevchenko A.D., Gaidai S.V., Leschenko O.V. (2012) Modifizirovanie nanoalmazov oksidami perehodnyh metallov. *Porodorazrushayuschii i metalloobrabatyvayuschii instrument – tehnika i tehnologiya ego izgotovleniya i primeneniya. Sb. nauch. tr.* Kiev: ISM im. V.N. Bakulya, NAN Ukrainy, 2012. Vyp. 15. P. 381–387.