

**О.О. Шульженко**, член-кор. НАН України; **О.М. Соколов**, **В.Г. Гаргін**, кандидати технічних наук<sup>1</sup>; **L. Jaworska**, prof.<sup>2</sup>; **В.В. Гаращенко**, канд. фіз.-мат. наук, **Л.О. Романко**, канд. техн. наук<sup>1</sup>; **Н.М. Белявіна**, канд. фіз.-мат. наук<sup>3</sup>; **Є.Ф. Кузьменко**, інж.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська 2, 04074, м. Київ, e-mail: oleks1953@ukr.net

<sup>2</sup>AGH University of Science and Technology. Non-Ferrous Metals Faculty, Krakow, Poland; e-mail: ljaw@agh.edu.pl

<sup>3</sup>Київський національний університет ім. Тараса Шевченка, пр. Глушкова 2, 03022, Україна, e-mail: nbelyavina@ukr.net

### **ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ТЕПЛОПРОВІДНИХ АЛМАЗНИХ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ ПРИ СПІКАННІ В НРНТ УМОВАХ АЛМАЗНИХ ПОРОШКІВ З НЕТРАДИЦІЙНИМИ АКТИВУЮЧИМИ ДОБАВКАМИ ТА n-ШАРОВИМИ ГРАФЕНАМИ**

*Проведено комплексне дослідження впливу нетрадиційних активуючих процес спікання добавок (Сi, Сi–Мо, Сi–W, Сi–Si) і n-шарових графенів при спіканні в НРНТ умовах алмазних порошків різного генезису і фракційного складу на формування структури і властивості алмазних полікристалічних композиційних матеріалів (АПКМ). Експериментально показано важливу роль активуючих добавок молібдену, вольфраму і кремнію та їх карбідів в формуванні теплопровідності міжфазних границь мідь – карбід – алмаз і теплопровідності композиту алмаз–мідь в цілому. Вперше отримано алмазний композит з теплопровідністю не менше 630 Вт/(м×К) методом просочування в НРНТ умовах алмазного порошку мідно-кремнієвим розплавом.*

**Ключові слова:** алмазний композит, НРНТ спікання, активуюча добавка, n-шаровий графен, теплопровідність

#### **Вступ**

Розвиток нових високотехнологічних галузей промисловості, що супроводжується розробкою нових матеріалів, пристроїв різного функціонального призначення потребує необхідність розробки інструментальних і конструкційних матеріалів з високою теплопровідністю. Так, при розробці радіоелектронних виробів підвищеної потужності приділяється особлива увага відведенню тепла. Для підвищення дисипації тепла, мінімізації термічних навантажень і деформації в силових напівпровідникових приладах, потужних лазерних діодах, світлодіодах і мікроелектромеханічних системах матеріали тепловідводів повинні мати високу теплопровідність ( $\lambda$ ) і низький коефіцієнт теплового розширення (КТР).

Проблема тепловідведення також є дуже актуальною і при механічній обробці матеріалів. Сучасні високоефективні способи обробки матеріалів супроводжуються значним розігрівом зони різання (шліфування), що призводить до високої інтенсивності зносу інструменту. Висока теплопровідність сприяє зниженню розігріву ріжучої кромки при високих швидкостях обробки. Крім того, точність і якість виготовлення або обробки деталей безпосередньо пов'язані з якістю виготовлення, точністю і довговічністю використовуваного інструменту. Одним із способів підвищення його зносостійкості при обробці матеріалів є зниження теплонапруженості контактних шарів інструменту і деталі шляхом інтенсифікації тепловідведення з зони різання (шліфування). Тому важливим також є завдання розробки інструменту з більш теплопровідним матеріалом ріжучої частини, конструкцій із збільшеними

тепловідвідними поверхнями і т. д. Одним з перспективних засобів інтенсифікації теплообміну є використання композитних матеріалів. В даний час найчастіше проблема ефективного відводу тепла вирішується шляхом використання в якості тепловідводної підкладки берилієвої (оксид берилію) і алюмонітрідної кераміки, сплавів Cu-W, але і в цьому випадку ефективність їх використання знижується зі збільшенням потужності силових приладів електроніки.

Сучасні прогресивні алмазні полікристалічні композиційні матеріали (АПКМ) мають величезний потенціал для вирішення великої кількості проблем у різних високотехнологічних галузях, в тому числі і при використанні їх як теплопровідного інструментального або конструкційного матеріалу, або при застосуванні в теплообмінних пристроях, працюючих при екстремальних теплових навантаженнях, в електронній промисловості. Тому в даний час велика увага приділяється розробці алмазовміщуючих композитних матеріалів, в тому числі і АПКМ, які мають високу теплопровідність і високу температуропровідність (яка часто не менше, ніж в два рази перевищує температуропровідність міді), що дозволяє їх ефективно застосовувати як поглиначів тепла, розподільників тепла і в інших областях, де потрібні теплопровідні матеріали. Теплофізичні властивості АПКМ в основному залежать від розміру алмазних зерен, від вмісту в них домішок і включень (в тому числі і азоту), від теплопровідності активуючих процес спікання добавок, від параметрів процесу спікання (тиску, температури, тривалості спікання) та інших факторів.

Як відомо, спікання алмазних порошків при високих тисках сприяє формуванню щільного та міцного алмазного каркасу, що сприяє підвищенню теплопровідності полікристалу, але, з іншого боку, такі процеси, що супроводжують процес спікання, як пластична деформація під дією високих тисків і температур, руйнування зерен алмазу, вторинна кристалізація алмазу і т. п. можуть негативно впливати на теплопровідність полікристала в цілому, значно її знижуючи. Крім цього, дуже серйозною проблемою є наявність в порах домішок графіту та інших форм неалмазного вуглецю, які призводять до зниження міцності алмазного каркасу, а також є центрами розсіяння фононів, що також веде до зменшення теплопровідності. При цьому особливо важливим є належне розуміння взаємодії складових композиту та можливостей управління процесом формування необхідних теплофізичних та фізико-механічних його властивостей шляхом оптимізації хімічного складу та технологічних режимів спікання.

Існує ряд технологій отримання теплопровідних матеріалів, які передбачають використання техніки високого тиску і заснованих на спіканні шихти, що містять алмаз і мідь [1] або алмаз, мідь, карбід кремнію і кремній [2]. Однак суттєвим недоліком отриманих таким способом матеріалом є відносно невисокий вміст алмазів (50–80 об.%) і відповідно великий вміст міді, яка зумовлює високий коефіцієнт лінійного теплового розширення, який призводить до значної деформації виробу при підвищених температурах. Крім того, даний матеріал, як і чиста мідь сама по собі, не стійкий до окислення.

В роботі [3] було досліджено вплив на величину теплопровідності розміру зерен алмазу в композиті алмаз–мідь та його мікроструктури. Композит був одержаний методом просочення міддю порошку алмазу при тиску ( $p$ ) 8 ГПа та температурі ( $T$ ) 2100 К. Вміст міді в композиті складав 18–22 % (за об'ємом). Встановлено, що при наявності в зразках монокристалічних областей розміром 200–250 мкм та їх контактів між собою в алмазному каркасі теплопровідність композиту може досягати 900 Вт/(м×К), діаметр композиту при цьому складає 3–5 мм.

При розробці технологій виготовлення композитів алмаз–мідь однією з головних проблем, що перешкоджає створенню матеріалу з високою теплопровідністю, є погана змочуваність алмазу міддю, причому величина крайового кута змочування ( $\theta$ ) слабо залежить від температури та тиску [4–6]. Так при тиску 5,5 ГПа і температурі 1700 К –  $\theta = 150^\circ$ , а при тиску 9,0 ГПа і температурі 2000 К –  $\theta = 145^\circ$  [4]. Наслідком поганої змочуваності є підвищення термоопору на міжфазній границі і, відповідно, погіршення теплопередачі через неї внаслідок розсіяння потоку фононів.

В роботі [7] на підставі аналізу експериментальних даних та теоретичного моделювання впливу складу міжфазних границь в композиті алмаз–мідь було показано, що

внутрішні фізико-хімічні характеристики контактних шарів в композиті, їх товщина, власна теплопровідність, швидкість фононів, а також карбідне перетворення в контактних шарах і їх розчинність в матриці міді сильно впливають на теплові характеристики композитів.

Мета даної роботи полягає у вивченні можливості удосконалення структури АПКМ завдяки комплексному використанню нетрадиційних активуючих спікання добавок (Cu, Cu–Mo, Cu–W і ін.) і n-шарових графенів при спіканні в НРНТ умовах алмазних порошків різного генезису і фракційного складу.

Актуальність експериментальних досліджень в даному напрямку підтверджують результати роботи [8], в якій спіканням при  $p = 8,0$  ГПа і  $T = 2400$  К мікропорошків алмазу розміром 12–45 мкм з добавками  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  і  $\text{CaCO}_3$  (вміст яких складав 8,5–8,8 % (за об'ємом)) були одержані композити з теплопровідністю до 540 Вт/(м×К).

Вибір для досліджень міді обумовлений, по-перше, як вже вище відзначалося, вона є одним з найбільш вживаних компонентів при виготовленні теплопровідних матеріалів. По-друге, як раніше було показано в роботі [9], мідь, в НРНТ умовах, розчиняє вуглець і забезпечує перетворення графіту в алмаз і, отже, може відігравати роль активуючої процес спікання добавки.

Використання молібдену пов'язане з тим, що завдяки високій температурі плавлення, низькому коефіцієнту теплового розширення в поєднанні з досить високою теплопровідністю він широко застосовується в багатьох галузях промисловості, в тому числі і як підкладка в силових електронних приладах, а в сплавах з вольфрамом підвищуються його корозійні і високотемпературні властивості. Крім того, в роботі [10] встановлено, що при більш високих значеннях тиску ( $p > 8$  ГПа) і температури вольфрам і молібден також сприяють перетворенню графіту в алмаз і можуть бути використані як активуючі процес спікання добавки.

Також на перспективність спільного використання міді молібдену вказує такий встановлений експериментальний факт – композиційний матеріал Mo–Cu поєднує в собі високу теплопровідність міді і низький коефіцієнт теплового розширення молібдену, що робить перспективним застосування такого сплаву в якості тепловідводів [11].

Вибір добавки графену обумовлений тим, що він, як відомо, має унікальну теплопровідність, що досягає в разі вільно підвішеного листку графена  $\lambda = 5000$  Вт/(м×К) [12]. Теплопровідність n-шарового графена залежить від числа шарів і може істотно знижуватися, оскільки з ростом числа шарів відповідно зростає і число дефектів в них, що призводять до зниження теплопровідності. Проте, як було показано при дослідженні вільно підвішених стопок графенів з числом шарів від 2 до 10 [13], незважаючи на зниження, теплопровідність чотиришарового графена досить висока і становить 1300 Вт/(м×К).

В роботі [14] було показано, що в результаті НРНТ обробки при  $p = 7,5$  ГПа і  $T = 1650$  К порошку міді с добавкою n-шарового графену марки Gn(4) в кількості 0,2–0,4 % (по масі) теплопровідність одержаного зразка зростає на 14–37 %.

Вибір кремнію в якості активуючої процес спікання добавки обумовлений двома факторами. По-перше відомо, для виготовлення матеріалів, призначених для використання в інструментах різного функціонального призначення, пропонується ряд способів, які передбачають спікання шихти, що містить алмази, карбід кремнію і кремній, з використанням методів високого тиску [15], наприклад, виготовлений НРНТ методом матеріал Syndax3 фірми *De Beers* [16]. Однак, незважаючи на те, що в даному матеріалі забезпечуються контакти алмаз–алмаз, *Syndax3* має коефіцієнт температуропровідності не більше  $1,442 \text{ м}^2/\text{с}$  і  $\lambda \leq 265$  Вт/(м×К).

По-друге, як ми вже вище відзначали, при виготовленні алмазних композитів з міддю важливою проблемою є покращення змочування алмазу міддю. В роботі [17] було експериментально встановлено, що добавка кремнію в мідь покращує розтікання по алмазу рідких сплавів в усьому інтервалі концентрацій, а починаючи з 50 % (за масою) краплини кремнію утворюють крайовий кут змочування, близький до нуля. Цей експериментальний

факт дозволяє вважати перспективним використання кремнію як активуючої добавки при спіканні композитів з підвищеною теплопровідністю.

### Матеріали і методики досліджень

В експериментах по спіканню композиту алмаз–мідь з активуючими добавками використовували шліфпорошки синтетичного алмазу марок АС50 (рис. 1, а) та АС160 (ДСТУ 3292-95) зернистістю 200/160 і мікропорошок природного алмазу марки АМ зернистістю 28/20 (ГОСТ 9206–80) (рис. 2, б).

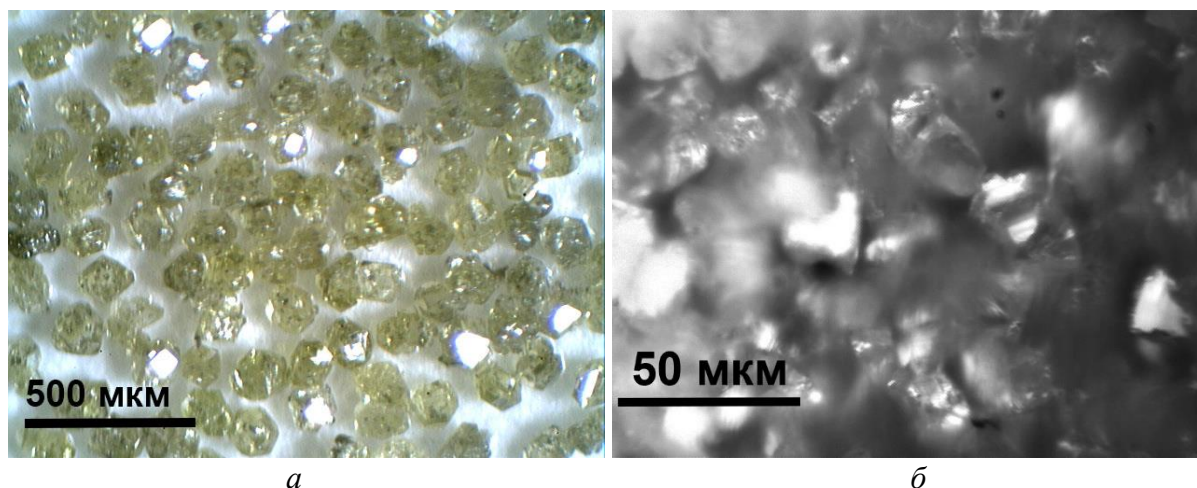


Рис. 1. Зовнішній вигляд шліфпорошку синтетичного алмазу марки АС32 і мікропорошок природного алмазу марки АМ

Шліфпорошок синтетичного алмазу марок АС50 зернистістю 200/160 складається з кристалів, а також їх зростків та агрегатів (не більш 12%) з коефіцієнтом форми, який не перевищує 1,2, а для марки АС160 кількість зростків не повинна перевищувати 2%, а коефіцієнт форми – не більше 1,1. Показник міцності при статичному стиску зерен шліфпорошку алмазу марки АС32 повинен бути не менш 43 Н, а марки АС160 – 137 Н.

Кристали синтетичного алмазу в тому числі і марок АС50 та АС160 відносяться до типу Ів, тобто містять атоми азоту в диспергованому вигляді [18].

Мікропорошок природного алмазу марки АМ зернистістю 28/20 складається з уламків, одержаних в результаті дроблення кристалів алмазу.

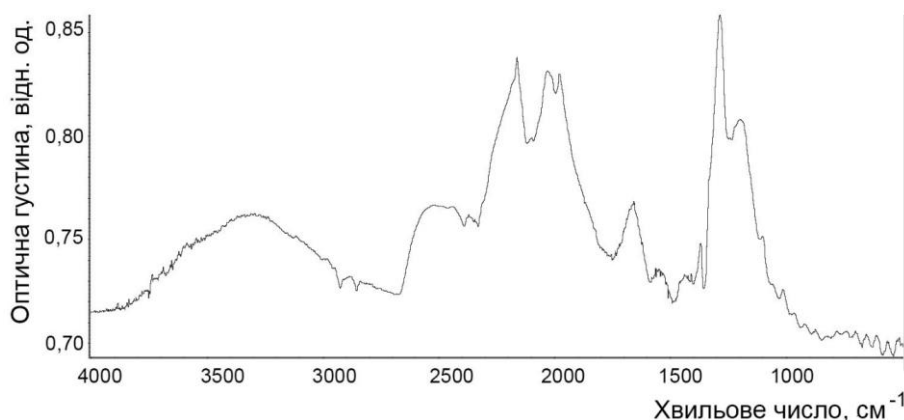


Рис. 2. Інфрачервоний спектр оптичного поглинання мікропорошку марки АМ зернистістю 28/20

На рис. 2 наведено інфрачервоний (ІЧ) спектр оптичного поглинання цього мікропорошку, який був одержуваний за допомогою інфрачервоного Фур'є-спектрометра Nicolet 6700, ThermoScientific, в середньому ІЧ діапазоні електромагнітного випромінювання від 600 до 4000  $\text{см}^{-1}$  із роздільною здатністю 0,9  $\text{см}^{-1}$ . Дослідження в цій

області дозволяє однозначно визначити, до якого типу належать зерна, що складають мікропорошок, та з'ясувати, які домішкові центри в них присутні.

Із положення і форми піків поглинання в області хвильових чисел 1000–1400 см<sup>-1</sup> можна однозначно стверджувати що це алмазні зерна в мікропорошку із домішками азоту. В діапазоні 1750–1400 см<sup>-1</sup> наявні широкі смуги поглинання, які можна з високою вірогідністю пояснити наявністю на поверхні мікропорошків певних функціональних груп, які найвірогідніше є наслідком хімічного очищення мікропорошку після дроблення.

В якості активуючих процес спікання добавок використовували порошки молібдену марки МПЧ (ТУ 48-19-316-80), вольфраму марки ВП1 (ТУ 48-19-72-92), кремнію та n-шарового графену марки Gn(4). Вибір для експериментів марки n-шарового графену зокрема обумовлений тим, що, як було показано в [19], теплопровідність композиту алмаз–мідь с добавкою цієї марки графену в 1,4 рази вище, ніж при добавленні нанографену N002-PDR.

Композити одержували методом просочування алмазного порошку міддю марки ПМС-1 (ГОСТ 4960–68) або її сумішшю з активуючою добавкою при високому тиску. Складові (алмазний порошок і просочуючий шар у вигляді таблетки) розміщували в графітовому нагрівнику в комірці високого тиску. Спікання шихти проводили при високому тиску на пресовій установці ДО-043, що розвиває зусилля до 20 МН, з використанням апаратів високого тиску типу «тороїд»: для одержання зразків діаметром 4,0–4,5 мм при тиску 7,5–8,0 ГПа використовували апарат з діаметром центрального заглиблення 13,5 мм, для одержання зразків діаметром 8,0–10,0 та до 14 мм при тиску 6,5–7,0 ГПа – апарати з діаметром центрального заглиблення 20 і 30 мм відповідно. Експерименти проводили при температурі 1700–2100 К відповідно до методики, що забезпечує просочення композиту, що формується, міддю. Тривалість НРНТ обробки  $\tau = 10–60$  с.

Оцінку якості одержаних зразків композитів здійснювали за допомогою стереомікроскопу NBHG ZTX-3Ез можливістю цифрової фіксації зображень досліджуваних об'єктів з наступною їх обробкою за допомогою програмно-апаратного комплексу *IMAGE ANALYSE* (фірма *Glory*), а також за допомогою металографічного мікроскопу (*UIT*) *MET 3MT*, який укомплектований програмою *Altami Studio*, що розроблена компанією «Альта» і призначена для захоплення, дослідження і обробки зображень.

У виготовлених зразків композитів визначали густину і питомий електроопір.

Густину зразків вимірювали методом гідростатичного зважування [20] з використанням ваг *PS210/C/1* фірми «*Radwag*» (Польща), оснащених пристосуванням для вимірювання густини. При зважуванні зразків використовували дистильовану воду. Згідно з методом густина зразка ( $\rho$ ) розраховують за формулою:

$$\rho = m_{\text{п}}/V_{\text{зр}},$$

де  $m_{\text{п}}$  – маса зразка, що виміряна на повітрі;  $V_{\text{зр}}$  – об'єм зразка, який розраховують за формулою:

$$V_{\text{зр}} = (m_{\text{п}} - m_{\text{в}})/\rho_{\text{в}},$$

де  $m_{\text{в}}$  – маса зразка, що виміряна у воді;  $\rho_{\text{в}}$  – густина дистильованої води.

Вимірювання електричного опору отриманих зразків композитів проводили відповідно до методики, що описана в [21].

Дослідження складу і структури проводили методом рентгенофазового (РФА) і рентгеноструктурного (РСА) аналізів на дифрактометрі ДРОН-3, використовуючи лінію збудження  $\text{CuK}_{\alpha}$  мідного анода. Дифрактограми зразків знімали в кутовому інтервалі  $2\theta = 22^{\circ}–120^{\circ}$  в дискретному режимі з кроком сканування  $0,05^{\circ}$  і часом експозиції в кожній точці 4 с. Фазовий аналіз зразків і уточнення періодів кристалічної решітки виконані за допомогою

апаратно-програмного комплексу, розробленого на фізичному факультеті Київського національного університету ім. Тараса Шевченка [22].

Визначення теплопровідності зразків проводили за допомогою вимірювача теплопровідності ІТ-02Ц, призначеного для експериментального визначення питомої теплопровідності матеріалів контактним методом [23], згідно до методики, що описана в [24]. Вимірювання теплопровідності проводили методом порівняння з еталонним зразком того ж розміру з матеріалу, теплопровідність якого відома. В наших експериментах використовували еталонний диск з хімічно чистої міді (99,9%), теплопровідність якої згідно табличних даних  $\lambda = 400 \text{ Вт}/(\text{м}\times\text{К})$ .

### Результати експериментів та їх обговорення

В роботі [7] наголошується на велику роль при формуванні міжфазних границь при виготовленні композитів алмаз–мідь добавок до міді, які можуть сприяти як підвищенню загальної теплопровідності композиту, так і її знижувати. В зв'язку з цим нами були проведені модельні експерименти для оцінки впливу активуючих добавок на теплопровідність міді.

Був підготовлений ряд сумішей, які були піддані НРНТ обробці ( $p = 6,5\text{--}7,0 \text{ ГПа}$ ,  $T = 1700 \text{ К}$ ,  $\tau = 10 \text{ с}$ ). Після спікання і механічної обробки була визначена їх теплопровідність (табл. 1).

Таблиця 1. Теплопровідність зразків міді з активуючими добавками, одержані в НРНТ умовах

№ п/п	Склад	$\lambda$ , Вт/(м×К)
1	Cu + 1 % (за масою) Mo	469 ± 43
2	Cu + 10 % (за масою) Mo	378 ± 35
3	Cu + 10 % (за масою) W	387 ± 37
4	Cu + 40 % (за масою) Si	80 ± 9

Із порівняння  $\lambda$  зразків № 1 і 2 (табл. 1) випливає, що в першому випадку додавання молібдену сприяє підвищенню  $\lambda$  зразка у порівнянні з  $\lambda$  міді (~ 400 Вт/(м×К)), а в другому її зниженню. Це пов'язано з ефектом, що виникає через вклад швидкості фононів і власної теплопровідності активуючої добавки і її карбідів в загальну теплопровідність зразка [7]. Досить висока швидкість фононів в молібдені (3916 м/с [25]) і його карбіді (3916 м/с [26]) у порівнянні зі швидкістю у міді (2801 м/с [27]) сприяє зменшенню акустичної неузгодженості на границі розділу молібден– мідь, карбід молібдену – мідь і підвищенню  $\lambda$  зразка. В той же час значно нижча у порівнянні з міддю  $\lambda$  карбідів молібдену (21 Вт/(м×К [26]) підвищує термічний опір на границі розділу карбід молібдену – мідь, що веде до зниження загальної теплопровідності зразка. Тому перевищення певної величини концентрації добавки веде до погіршення показників теплопровідності зразка. Ті ж самі процеси ведуть к погіршенню  $\lambda$  композитів з добавками вольфраму і кремнію.

Причина дуже низької  $\lambda$  зразка № 4 (з добавкою кремнію) може бути наступною. Як підкреслюється в роботі [7], великий вплив на  $\lambda$  міді надає ступінь розчинності в мідній матриці активуючих добавок – чим вище розчинність, тим нижче  $\lambda$  зразка. Розчинність кремнію в міді становить 5,4% (по масі), в той час як молібден і вольфрам в мідній матриці практично не розчиняються (0,042 і ~0) [28]. Тому досить велика кількість кремнію, введеного в мідну матрицю, стало причиною різкого зниження теплопровідності зразка № 4.

Для вивчення впливу складу активуючих добавок, розміру частинок і досконалості частинок алмазу на теплопровідність композиту алмаз–мідь для його виготовлення були суміші різних складів (табл. 2). Активуючі добавки молібдену, вольфраму, кремнію змішували

з міддю (просочуючий шар), а n-шаровий графен марки Gn(4) змішували з порошками алмазу (рис. 4). НРНТ обробку в АВД типу «тороїд» з діаметрами центрального заглиблення 20 і 30 мм.

Таблиця 2. Склад активуючих добавок, розмір частинок алмазу і теплопровідність зразків

Зразок	Алмазний порошок	Активуєча добавка, % (за масою)	Діаметр центрального заглиблення АВД, мм	Параметри НРНТ обробки	$\lambda$ , Вт/(м×К)
К1	A200/160	–	20	$p = 7,0-7,5$ ГПа $T = 2100$ К $\tau = 10$ с	$237 \pm 35$
К2	AC50 200/160	Mo – 1,0; Gn(4) – 0,2	20	$p = 7,0-7,5$ ГПа $T = 2100$ К $\tau = 10$ с	$308 \pm 31$
К3	A200/160	W – 2; Gn(4) – 0,2	20	$p = 6,5-7,0$ ГПа $T = 2100$ К $\tau = 20$ с	$475 \pm 51$
К4	AM28/20	Si – 40	30	$p = 6,5-7,0$ ГПа $T = 1700$ К $\tau = 20$ с	$590 \pm 32$
К5	AC160 200/160	Si – 40	30	$p = 6,5-7,0$ ГПа $T = 1700$ К $\tau = 20$ с	$631 \pm 45$

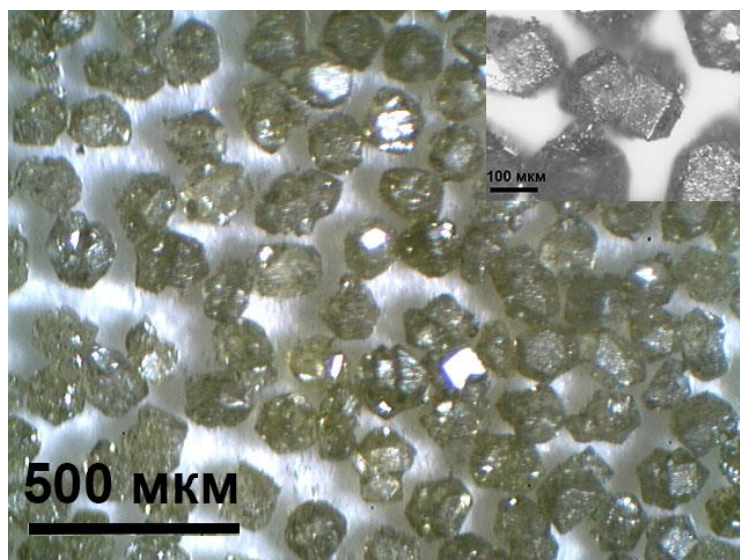


Рис. 4. Кристали синтетичного алмазу з нанесеним під час змішування на поверхню граней n-шаровим графеном марки Gn(4)

На рис. 5 наведено для порівняння фрагменти РФА спектрів зразків К2 і К4, а їх структура показана на рис. 6.

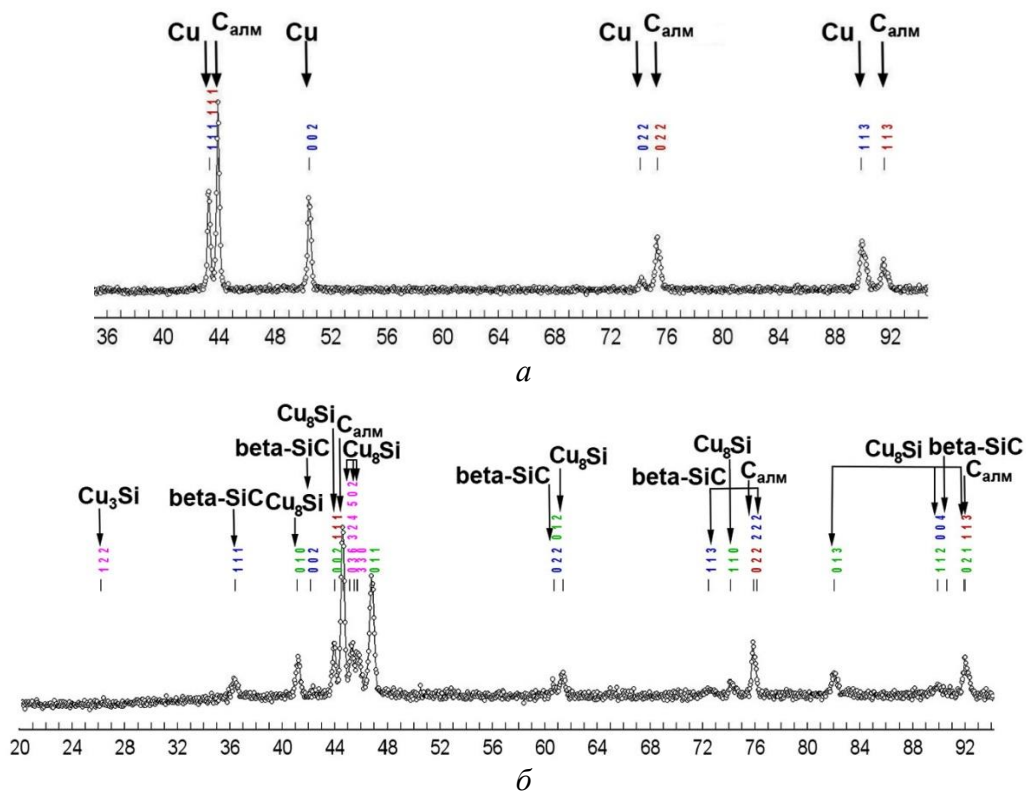


Рис. 5. Фрагменти РФА спектрів зразків К2 і К4.

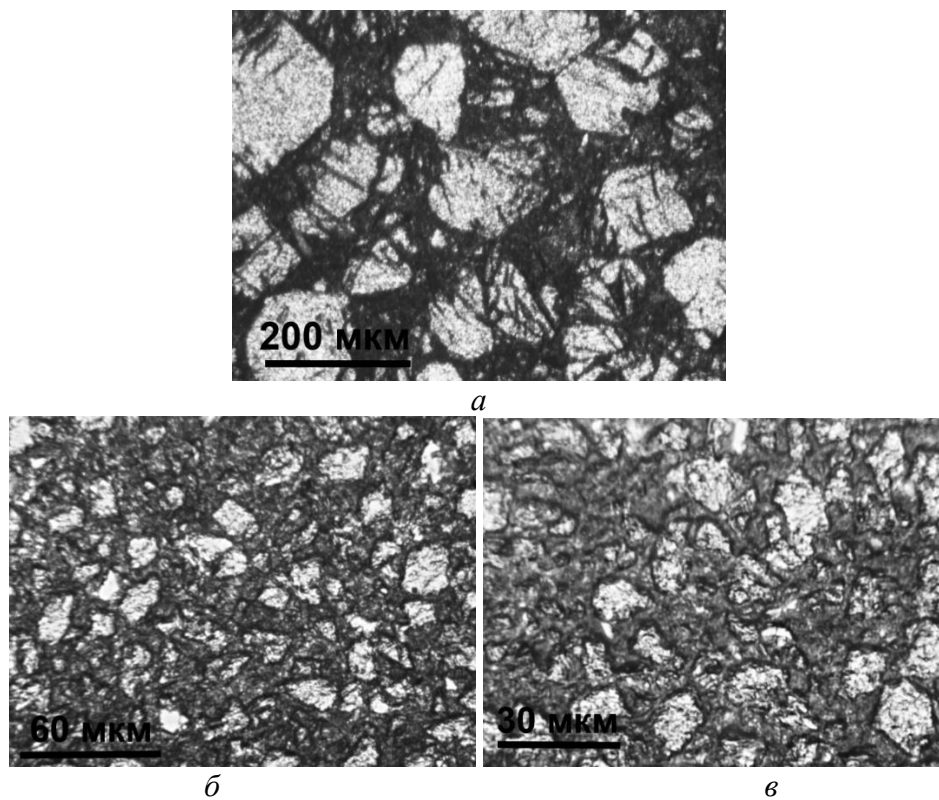


Рис. 6. Структура зразків К2 (а) і К4 (б, в)



За даними РФА (рис. 5, а) зразок К1 містить тільки дві фази – мідь і алмаз, наявність карбіду міді ( $\text{CuC}_6$ ) не зафіксовано. В той же час в зразку К4 крім алмазу присутні карбід кремнію ( $\beta\text{-SiC}$ ) і силіциди міді ( $\text{Cu}_3\text{Si}$ ,  $\text{Cu}_8\text{Si}$ ), а вільні мідь та кремній не зафіксовані.

Утворення  $\beta\text{-SiC}$  відбувається в результаті взаємодії кремнію з вуглецем. Останній утворюється під час дії високого тиску на шихту внаслідок взаємного індентування частинок алмазу на етапі холодного ущільнення. Реалізація такого процесу впливає з експериментальних результатів, одержаних в роботі [29], де було показано, що при індентуванні алмазним індентором монокристалу алмазу в зоні дії індентора утворюється  $sp^2$ -вуглець (неупорядкований вуглець і графіт).

Вимірювання густини показало, що зразок К4 має більшу густину ( $3,92 \text{ г/см}^3$ ) ніж зразок 1 ( $3,79 \text{ г/см}^3$ ). Похибка вимірювання складала  $\pm 0,03 \text{ г/см}^3$ . Більш висока густина зразка К4 забезпечується за рахунок щільної структури композиту (рис. 6, б, в), а структура композиту К2 менш щільна (рис. 6, а).

Результати вимірювання електроопору зразків К2 і К4 наведено на рис. 7.

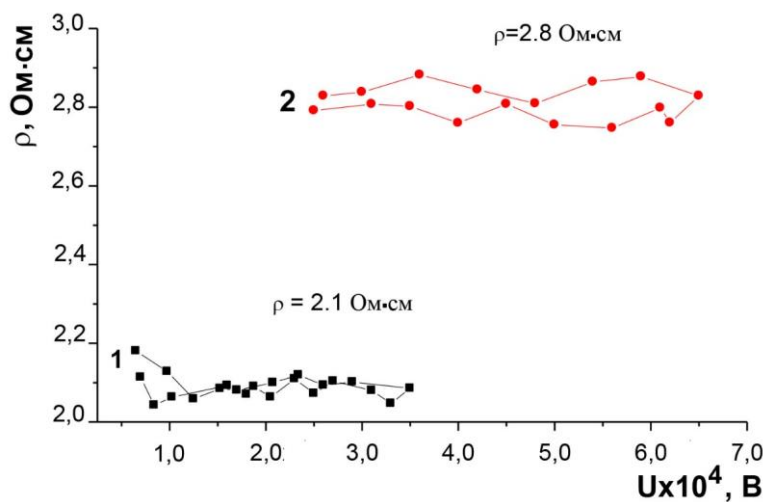


Рис. 7. Електроопір зразків К2 і К4 (криві 1 і 2 відповідно)

Як показали результати вимірювання електроопору, його величина в обох зразках мало відрізняється, що можна пояснити наявністю в обох випадках неперервного електропровідного каркасу на основі міді і кремнію.

Вимірювання  $\lambda$  зразків АПКМ з активуючими добавками (табл. 2) показали, що всі зразки, крім зразка К2, мають високу теплопровідність, яка не поступається  $\lambda$  зразків, одержаних в [8]. Також

одержані значення  $\lambda$  зразка К3, виготовленого на основі мікропорошку природного алмазу зернистості 28/20, більш ніж в 1,7 рази перевищують  $\lambda$  композитів з аналогічним розміром алмазних зерен, одержаних в роботі [3]. А  $\lambda$  зразка К4, виготовленого на основі шліфпорошку синтетичного алмазу АС160 зернистості 200/160 складає 82 % від  $\lambda$  композитів з аналогічним розміром алмазних зерен, одержаних в цитованій роботі.

При цьому треба враховувати наступні важливі факти. По-перше, в наших експериментах зразки АПКМ були одержані при нижчих баротермічних параметрах і діаметр їх складав 11,5 мм проти 3–5 мм в роботі [3]. По-друге, для більш точного вимірювання  $\lambda$  товщина зразків, у яких  $\varnothing$  10 мм, повинна не перевищувати 1,5 мм, в іншому випадку будуть отримані занижені значення. Так, у випадку зразка К1, який мав діаметр 7 мм, при зменшенні його товщини з 1,47 до 0,78 мм виміряне значення теплопровідності зросло в 1,58 рази.

Зразки К4 і К5 мали товщину 3,0 та 3,1 мм відповідно одержані значення  $\lambda$  для цих зразків також є заниженими, але при цьому достатньо високі. Такі значення теплопровідності є результатом впливу наступних факторів. По-перше, використання добавки n-шарового графену, як було раніше показано [30], забезпечує формування більш щільної і однорідної структури внаслідок зменшення тертя і заклинювання його між алмазними частинками в процесі холодного ущільнення алмазного порошку при високому тиску. Крім того, тонкий шар графену на поверхні частинок алмазу (рис. 4) завдяки його високій теплопровідності буде

знижувати термоопір на границях контактів алмаз–графен–мідь за рахунок узгодження межзеренних контактів і фононних потоків, що буде сприяти підвищенню теплопередачі через міжфазні границі.

По-друге, використання кремнію як активуючої добавки, сприяє покращенню змочування частинок алмазу міддю і відповідно, зниженню контактного термоопору. Крім того, як показано в [7], наявність карбідних шарів SiC в композиті грає позитивну роль в покращенні теплопровідності як міжфазної границі мідь – карбід – алмаз, так і теплопровідності композиту алмаз–мідь в цілому. А наявність силіцидів міді ( $Cu_3Si$ ,  $Cu_8Si$ ) забезпечує покращення механічних властивостей композиту, оскільки, як було показано в [31], їх добавка сприяє підвищенню антифрикційних властивостей просочуючого мідного розплаву і, як наслідок, формується більш щільна структура композиту, при цьому підвищується його зносостійкість.

Одержані нами експериментальні дані по теплопровідності для зразків K4 і K5 підтверджують висновки, зроблені в [7].

Відносно невисоке значення  $\lambda$  зразка K2 пов'язане з наступним. По-перше, цей зразок має недосконалу структуру (б, а) – зруйновані і з тріщинами зерна алмазу, нещільну будову АПКМ в цілому. Обидва ці фактори призводять до значного підвищення термічного опору на міжфазних границях АПКМ, що веде до погіршення  $\lambda$  в цілому.

В подальшому будуть проведені дослідження по вивченню впливу дефектно-домішкового складу і ступеня досконалості структури алмазних порошоків (в тому числі і алмазів ІІа) і алмазних композитів на величину їх теплопровідності.

### **Висновки**

Таким чином, завдяки комплексному використанню нетрадиційних активуючих спікання добавок (Cu, Cu–Mo, Cu–W, Cu–Si) і n-шарових графенів при спіканні в НРНТ умовах алмазних порошоків різного генезису і фракційного складу при забезпеченні умов формування однорідної за властивостями структури АПКМ були одержані АПКМ з високою теплопровідністю.

Вперше встановлена можливість отримання алмазних композитів з теплопровідністю не менше 630 Вт/(м×К) методом просочування в НРНТ умовах алмазного порошку мідно-кремнієвим розплавом.

Експериментально показано, що активуючі добавки молібдену, вольфраму і кремнію покращують змочуваність алмазних частинок міддю, яка сприяє збільшенню теплопровідності композиту алмаз–мідь в цілому за рахунок узгодження межзеренних контактів і фононних потоків що буде сприяти підвищенню теплопередачі через міжфазні границі.

В результаті проведених експериментів встановлено важливу роль карбідів кремнію, молібдену і вольфраму в формуванні теплопровідності міжфазних границь мідь – карбід – алмаз і теплопровідності композиту алмаз–мідь в цілому. Досить висока швидкість фононів в карбідах молібдену, вольфраму і кремнію у порівнянні з міддю сприяє зменшенню акустичної неузгодженості на границі розділу активуюча добавка – мідь, карбіди активуючої добавки – мідь і підвищенню теплопровідності АПКМ в цілому.

Добавка n-шарового графену забезпечує формування більш щільної і однорідної структури внаслідок зменшення тертя і заклинювання його між алмазними частинками в процесі холодного ущільнення алмазного порошку при високому тиску, а також тонкий шар графену на поверхні частинок алмазу завдяки його високій теплопровідності знижує термоопір на границях контактів алмаз–графен–мідь, що сприяє підвищенню теплопередачі через міжфазні границі.

A.A. Shulzhenko, A.N. Sokolov, V.G. Gargin<sup>1</sup>; L. Jaworska<sup>2</sup>; V.V. Garashchenko,  
L.A. Romanko<sup>1</sup>; N.N. Belyavina<sup>3</sup>; E.F. Kuzmenko<sup>1</sup>

<sup>1</sup>V. N. Bakul Institute for Superhard Materials NAS of Ukraine, Kyiv

<sup>2</sup>AGH University of Science and Technology, Krakow, Poland

<sup>3</sup>Taras Shevchenko Kiev National University, Ukraine

**FORMATION OF THE STRUCTURE OF HEAT-CONDUCTING DIAMOND  
POLYCRYSTALLINE COMPOSITE MATERIALS DURING SINTERING  
UNDER HPNT CONDITIONS OF DIAMOND POWDERS  
WITH UNCONVENTIONAL ACTIVATING ADDITIVES AND N-LAYER GRAPHENES**

*A comprehensive study of the influence of unconventional additives activating the sintering process (Cu, Cu–Mo, Cu–W, Cu–Si) and n-layer graphenes during sintering under HPHT conditions of diamond powders of various genesis and fractional composition on the formation of the structure and properties of diamond polycrystalline composite materials has been carried out. (APKM). The important role of activating additives of molybdenum, tungsten, and silicon and their carbides in the formation of the thermal conductivity of copper – carbide – diamond interphase boundaries and the thermal conductivity of the diamond – copper composite as a whole has been shown experimentally. For the first time, a diamond composite with a thermal conductivity of at least 630 W/(m×K) was obtained by impregnation in HPHT conditions of diamond powder with a copper-silicon melt.*

**Key words:** diamond composite, HPNT spikannya, active additive, n-spherical graphene, heat conductivity

A.A. Шульженко, А.Н. Соколов, В.Г. Гаргин<sup>1</sup>; L. Jaworska<sup>2</sup>;  
В.В. Гаращенко, Л.А. Романко<sup>1</sup>; Н.Н. Белявина<sup>3</sup>; Е.Ф. Кузьменко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

<sup>2</sup>AGH University of Science and Technology, Krakow, Poland;

<sup>3</sup>Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Украина

**ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ТЕПЛОПРОВОДНЫХ АЛМАЗНЫХ  
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ  
ПРИ СПЕКАНИИ В НРНТ УСЛОВИЯХ АЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ  
С НЕТРАДИЦИОННЫМИ АКТИВИРУЮЩИМИ ДОБАВКАМИ  
И N-СЛОЙНЫМИ ГРАФЕНАМИ**

*Проведено комплексное исследование влияния нетрадиционных активирующих процесс спекания добавок (Cu, Cu–Mo, Cu–W, Cu–Si) и n-слойных графенов при спекании в НРНТ условиях алмазных порошков различного генезиса и фракционного состава на формирование структуры и свойств алмазных поликристаллических композиционных материалов (АПКМ). Экспериментально показано важную роль активирующих добавок молибдена, вольфрама и кремния и их карбидов в формировании теплопроводности межфазных границ медь – карбид – алмаз и теплопроводности композита алмаз–медь в целом. Впервые получен алмазный композит с теплопроводностью не менее 630 Вт/(м×К) методом пропитки в НРНТ условиях алмазного порошка медно-кремниевым расплавом.*

**Ключевые слова:** алмазный композит, НРНТ спекание, активирующая добавка, n-слойный графен, теплопроводность

**Література**

1. Абызов А. М., Кидалов С. В., Шахов Ф. М. Композиционный материал алмаз–медь с высокой теплопроводностью // Материаловедение. – 2008. – № 5. – С. 24–27.

2. Катаев С., Сидоров В., Гордеев С. Алмаз-карбидный композиционный материал «Скелетон» для теплоотводов в изделиях электронной техники // *Электроника: наука, технология, бизнес.* – 2011. – № 3. – С. 60–64.
3. Екимов Е.А., Суетин Н.В., Попович А.Ф., Ральченко В.Г., Громницкая Е.Л., Моденов В.П. Влияние микроструктуры и размера зерна на теплопроводность алмазных композитов, полученных при высоких давлениях // *Неорганические материалы.* – 2008. – Т. 44, № 3. – С. 275–281.
4. Андреев А.В. Контактные свойства системы алмаз (углеграфитовый материал) – металлический расплав в условиях сверхвысоких давлений: автореф. дисс. ... канд. хим. наук: 02.00.04. – К., 1988. – 16 с.
5. Поверхностные свойства расплавов и твердых тел и их использование в материаловедении / Ю. В. Найдич, В. М. Перевертайло, И. А. Лавриненко и др.; Под ред. Ю. В. Найдича; АН УССР, Ин-т пробл. материаловедения им. И. Н. Францевича. – К.: Наук. думка, 1991. – 275 с.
6. Dong Y., Zhang R., He X., Ye Z., Qu X. Fabrication and infiltration kinetics analysis of Ti-coated diamond/copper composites with near-net-shape by pressureless infiltration // *Materials Science and Engineering: B.* – 2012. – V. 177, N17. – P. 1524–1530; doi:10.1016/j.mseb.2012.08.009.
7. Yuan M., Tan Z., Fan G., Xiong D.-B., Guo Q., Guo C., Li Z., Zhang D. Theoretical modelling for interface design and thermal conductivity prediction in diamond/Cu composites // *Diamond & Related Materials.* – 2018. – V. 81, N 1. – P. 38–44; doi: 10.1016/j.diamond.2017.11.010.
8. Osipov A.S., Klimczyk P., Rutkowski P., Melniychuk Y.A., Romanko L.O., Podsiadlo M., Petruszka I.A., Jaworska L. Diamond composites of high thermal conductivity and low dielectric loss tangent // *Materials Science & Engineering.* – 2021. – V. B 209. – P. 115171; doi: 10.1016/j.mseb.2021.115171.
9. Патент № 945044 Канада, С 01 В 31/06. Способ синтеза алмаза / А. А. Шульженко, А. Ф. Гетьман. – Опубл. 09.12.74.
10. Патент № 576399 Швейцария, С 01 В 31/06. Способ синтеза алмаза / В. Н. Бакуль, А. А. Шульженко. – Опубл. 15.06.76.
11. Sun A., Liu Y., Wang D., Zhou Z. Sintering Behavior and Properties of Mo-Cu Composites // *Advances in Materials Science and Engineering.* – 2018. – Article ID 8703986. – DOI: 10.1155/2018/8703986.
12. Елецкий А. В., Искандарова И. М., Книжник А. А., Красиков Д. Н. Графен: методы получения и теплофизические свойства // *УФН.* – 2011. – Т. 181, № 3. – С. 233–268.
13. Ghosh S., Bao W., Nika, D.L. et al. Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene materials / *Nature Materials.* – 2010. – 9. – P. 555–558.
14. Shul'zhenko A. A., Jaworska L., Sokolov A. N., Gargin V. G., Kuzmenko E. F. Thermal Conductivity of Copper with the Addition of n-Layer Graphene // *Journal of Superhard Materials.* – 2019. – V. 41, N 4. – P. 283–285.
15. Shul'zhenko A. A., Sokolov A. N., Gargin V. G. New Diamond Based Superhard Materials. Production and Properties. Review // *Journal of Superhard Materials.* – 2018. – 40, N 5. – P. 304–314.
16. Clark I. E., MacKenzie A., Tomlinson P. N. Syndax 3 synthetic diamond material for drilling in rock. Synthetisches Diamantmaterial Syndax 3 zum Bohren im Gestein // *Glückauf.* – 1993. – V. 129, N 2. – P. 110–114.
17. Костиков В.И., Андропов Ю.И., Отопков П.П., Ножкина А.В. Смачивание алмазов сплавами Ni–Si и Cu–Si // *Адгезия расплавов.* – К.: Наук. думка, 1974. – С. 129–131.
18. Синтетические сверхтвердые материалы: в 3-х т. Т. 1. Синтез сверхтвердых материалов / Рекол.: Новиков Н.В. (отв. ред.) и др. – К.: Наукова думка, 1980. – 280 с.

19. Шульженко А. А., Jaworska L., Гаргин В. Г., Соколов А. Н., Романко Л. А., Луцак Э. Н., Гаращенко В. В., Шульженко А. А., Русинова Н. А. Влияние добавок n-слойных графенов на физические свойства композита, полученного спеканием при высоких давлениях в системе алмаз–медь // Сучасні енергетичні установки на транспорті, технології та обладнання для їх обслуговування. Матеріали 10-ї Міжнародної науково-практичної конференції, 12–13 вересня 2019 р. – Херсон: Херсонська державна морська академія, 2019. – С. 232–234.
20. Определение плотности тел методом гидростатического взвешивания. Методические указания для проведения лабораторных работ. – Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2019. – 16 с.
21. Shul'zhenko A.A., Jaworska L., Sokolov A.N., Gargin V.G., Romanko L.A. Electrically conductive polycrystalline super hard material based on diamond and n-layer graphene's // Chemistry and chemical technology. – 2016. – V. 59, N 8. – P. 69–74.
22. Марків В. Я., Белявіна Н. М. Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // Тез. доп. II міжнар. конф. «КФМ 97». – Львів, 1997. – С. 260–261.
23. Азима Ю.И., Беляев Ю.И., Кулакова М.В. Устройство для измерения теплопроводности высокотеплопроводных материалов // Приборы и техника эксперимента. – 1985. – № 4. – С. 248.
24. Шульженко О.О., Jaworska L., Соколов О.М., Лисаковський В.В., Гаращенко В.В., Гаргин В.Г., Кузьменко Є.Ф. Теплопровідність пластинок монокристалів алмазу типу Ib і Па, одержаних методом Т-градієнту в НРНТ умовах // Інструментальне матеріалознавство. Вип. 23. – К.: ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України, 2020. – С. 261–269.
25. Nakamura M., Matsumoto S., Hirano T. Elastic constants of MoSi<sub>2</sub> and WSi<sub>2</sub> single crystals // Journal of Materials Science. – 1990. – V. 25, N 7. P. 3309–3313.
26. Liang X., Jia C., Chu K., Chen H. Predicted interfacial thermal conductance and thermal conductivity of diamond/Al composites with various interfacial coatings // Rare Metals. 2011. – V. 30. – P. 544–549.
27. Swartz E.T., Pohl R.O. Thermal boundary resistance // Reviews of modern physics. 1989. – V. 61, N 3. – 605–668.
28. ASM Handbook. Vol. 3: Alloy Phase Diagrams / Okamoto H., Schlesinger M. E., Mueller E. M. (Eds.). – ASM International, 2016. – 800 p.
29. Shul'zhenko A. A., Ashkinazi E. E., Ral'chenko V. G., Sokolov A. N., Aleksandrova L. I., Gargin V. G., Khomich A. A., Vlasov I. I., Bol'shakov A. P., Zavedeev E. V., Ryzhkov S. G., Sobolev S. S., Konov V. I. Hardness of single-crystal CVD diamond and phase transformations in it on indentation // Journal of Superhard Materials. – 2014. – 36. – N 5. – P. 297–302.
30. Shul'zhenko A. A., Jaworska L., Sokolov A. N., Gargin V. G., Petasyuk G. A., Belyavina N. N., Zakora A. P., Suprun M. V., Tkach V. N. Novel Wear-Resistant Superhard Diamond Composite Polycrystalline Material // Journal of Superhard Materials. – 2018. – 40. – N 1. – P. 1–7.
31. Zhong L. Y. The Friction and Wear Properties of Cu<sub>3</sub>Si Modified C/C-SiC Composites: Dissertation. Central South University, 2012 [Електронний ресурс] – Режим доступу – <https://www.dissertationtopic.net/doc/1702069>.

Надійшла 13.07.21

## References

1. Abyzov, A.M., Kidalov, S.V., & Shakhov, F.M. (2008). Kompozitsionnyi materialalmaz-med s vysokoi teploprovodnostiu [Composite material diamond-copper with high thermal conductivity]. *Materials Science*, 5, 24–27 [in Russian].

2. Kataev, S., Sidorov, V., & Gordeev, S. (2011). Almaz-karbidnyi kompozitsionnyi material «Skeleton» dlia teplootvodov v izdeliakh elektronnoi tekhniki [Diamond-carbide composite material «Skeleton» for heat sinks in electronic products]. *Elektronika: nauka, tekhnologiya, biznes – Electronics: science, technology, business*, 3, 60–64 [in Russian].
3. Ekimov, E.A., Suetin, N.V., Popovich, A.F., et al. (2008). Vliianie mikrostruktury i razmera zerna na teploprovodnost almaznykh kompozitov, poluchenykh pri vysokikh davleniakh [Influence of microstructure and grain size on the thermal conductivity of diamond composites obtained at high pressures]. *Neorganicheskie materialy – Inorganic materials*, 44, 3, 275–281 [in Russian].
4. Andreev, A.V. (1988). Kontaktnye svoistva sistemyalmaz (uhlehrakitovyi material) – metallicheskii rasplav v usloviiakh sverkhvysokikh davlenii [Contact properties of the diamond (carbon-graphite material) – metal melt system under ultrahigh pressures]. *Extended abstract of candidate's thesis*. Kiev [in Russian].
5. Naidich, Yu. V., Perevertailo, V. M., Lavrinenko, I. A., et al. (1991). *Poverkhnostnye svokstva rasplavov i tverdyykh tel i ikh ispolzovanie v materialovedenii [Surface properties of melts and solids and their use in materials science]*. Yu.V. Naidich (Ed.). Kiev: Naukova dumka [in Russian].
6. Dong, Y., Zhang, R., He, X., et al. (2012). Fabrication and infiltration kinetics analysis of Ti-coated diamond/copper composites with near-net-shape by pressureless infiltration. *Materials Science and Engineering: B*, 177, 17, 1524–1530.
7. Yuan, M., Tan, Z., Fan, G., et al. (2018). Theoretical modelling for interface design and thermal conductivity prediction in diamond/Cu composites. *Diamond & Related Materials*, 81, 1, 38–44.
8. Osipov, A.S., Klimczyk, P., Rutkowski, P., et al. (2021). Diamond composites of high thermal conductivity and low dielectric loss tangent. *Materials Science & Engineering, B* 209, 115171.
9. Shulzhenko, A. A., & Getman, A. F. (1974). Patent of Canada 945044.
10. Bakul, V. N., & Shulzhenko, A. A. (1976). Patent of Switzerland 576399.
11. Sun, A., Liu, Y., Wang, D., & Zhou, Z. (2018). Sintering Behavior and Properties of Mo-Cu Composites. *Advances in Materials Science and Engineering*, Article ID 8703986.
12. Eleckii, A. V., Iskandarova, I. M., Knizhnik, A. A., & Krasikov, D. N. (2011). Hrafen: metody polucheniia i teplofizicheskie svoistva [Graphene: production methods and thermophysical properties]. *Uspekhi fizicheskikh nauk – Advances in physical sciences*, 181, 3, 233–268 [in Russian].
13. Ghosh, S., Bao, W., Nika, D.L., et al. (2010). Dimensional crossover of thermal transport in few-layer graphene materials. *Nature Materials*, 9, 555–558.
14. Shulzhenko, A. A., Jaworska, L., Sokolov, A. N., et al. (2019). Thermal Conductivity of Copper with the Addition of n- Layer Graphene. *Journal of Superhard Materials*, 41, 4, 283–285.
15. Shulzhenko, A. A., Sokolov, A. N., & Gargin, V. G. (2018). New Diamond Based Superhard Materials. Production and Properties. Review. *Journal of Superhard Materials*, 40, 5, 304–314.
16. Clark, I. E., MacKenzie, A., & Tomlinson P. N. (1993). Syndax 3 synthetic diamond material for drilling in rock. Synthetisches Diamantmaterial Syndax 3 zum Bohren im Gestein. *Glückauf*, 129, 2, 110–114.
17. Kostikov, V.I., Andropov, Yu.I., Otopkov, P.P., & Nozhkina A.V. (1974). Костиков В.И., Андропов Ю.И., Отопков П.П., Ножкина А.В. Smachivanie almazov splavami Ni–Si i Cu–Si [Wetting of diamonds with Ni – Si and Cu – Si alloys]. *Adgeziiia rasplavov – Adhesion of melts*. V.N. Eremenko, Yu.V. Naidich (Ed.). Kiev: Naukova dumka [in Russian].
18. Novikov, N.V. (Ed.). 1980. *Sinteticheskie sverkhтвердые материалы [Synthetic superhard materials]*. V. I. (Vols. 1–3). Kiev: Naukova dumka [in Russian].

19. Shulzhenko, A. A., Jaworska, L., Harhin, V. G., et al. (2019). Vliianie dobavok n-sloinykh hrafenov na fizicheskie svoystva kompozita, poluchennoho spekaniem pri vysokikh davleniiakh v sistemealmaz–med [Influence of additions of n-layer graphenes on the physical properties of a composite obtained by sintering at high pressures in the diamond-copper system]. Proceedings from Modern power plants for transport, technologies and equipment for their maintenance'19: X Mizhnarodna naukovo-praktychna konferentsiia (12–13 veresnia 2019 roku) – Xnd International Scientific and Practical Conference. (pp. 232–234). Herson: Hersonska derzhavna morska akademiia [in Russian].
20. Klykov, I.I. (Eds.). (2019). *Opredelenie plotnosti tel metodom hidrostatcheskoho vzveshivaniia [Determination of the density of bodies by the method of hydrostatic weighing]*. Tomsk: Izdatelski Dom Tomskoho hosudarstvennogo universiteta [in Russian].
21. Shulzhenko, A.A., Jaworska, L., Sokolov, A.N., et al. (2016). Electrically conductive polycrystalline super hard material based on diamond and n-layer graphene's. *Chemistry and chemical technology*, 59, 8, 69–74.
22. Markiv, V. Ya., Bieliavina, N. M. Aparatno-prohramnyi kompleks dlia doslidzhennia polikrystalichnykh rehovyn za yikh dyfraktsiinymy spektramy [Apparatno-prohramnyi kompleks dlia doslidzhennia polikrystalichnykh rehovyn za yikh dyfraktsiinymy spektramy] Proceedings from Constructional and functional materials'97: II Mizhnarodna naukova konferentsiia (14-16 zhovtnia 1997 roku) – 2nd International Scientific Conference (pp.260–261). Lviv: Vydavnytstvo NTSh [in Ukrainian].
23. Azima, Yu.I., Beliaev Yu.I., & Kulakova M.V. (1985). Ustroistvo dlia izmereniia teploprovodnosti vysokoteploprovodnykh materialov [Device for measuring the thermal conductivity of highly thermally conductive materials]. *Pribory i tekhnika eksperimenta – Instruments and experimental techniques*, 4, 248 [in Russian].
24. Shulzhenko, O.O., Jaworska, L., Sokolov, O.M., et al. (2020). Teploprovodnist plastynok monokrystaliv almazu typu Ib i Ila, oderzhanykh metodom T-hradiientu v HPHT umovakh [Thermal conductivity of diamond single crystal plates of type Ib and Ila obtained by T-gradient method in HPHT conditions]. *Instrumentalne materialoznavstvo – Instrumental Materials Science*, 23, 261–269 [In Ukrainian].
25. Nakamura, M., Matsumoto, S., & Hirano, T. (1990). Elastic constants of MoSi<sub>2</sub> and WSi<sub>2</sub> single crystals. *Journal of Materials Science*, 25, 7, 3309–3313.
26. Liang, X., Jia, C., Chu, K., & Chen, H. (2011). Predicted interfacial thermal conductance and thermal conductivity of diamond/Al composites with various interfacial coatings. *Rare Metals*, 30, 544–549.
27. Swartz, E.T., Pohl, R.O. (1989). Thermal boundary resistance. *Reviews of modern physics*, 61, 3, 605–668.
28. Okamoto, H., Schlesinger, M. E., Mueller, E. M. (Ed.). (2016). *Alloy Phase Diagrams*. V. III. ASM International.
29. Shulzhenko, A. A., Ashkinazi, E. E., Ralchenko, V. G., et al. (2014). Hardness of single-crystal CVD diamond and phase transformations in it on indentation. *Journal of Superhard Materials*, 36, 5, 297–302.
30. Shulzhenko, A. A., Jaworska, L., Sokolov, A. N., et al. (2018). Novel Wear-Resistant Superhard Diamond Composite Polycrystalline Material. *Journal of Superhard Materials*, 40, 1, 1–7.
31. Zhong, L. Y. (2012). The Friction and Wear Properties of Cu<sub>3</sub>Si Modified C/C-SiC Composites. *Doctor's thesis*. Central South University.