

# Más duro que el diamante

Con altas presiones pueden conseguirse materiales sintéticos ultraduros con múltiples aplicaciones potenciales

Daniel Errandonea

## CONCEPTOS BASICOS

- El diamante es la sustancia más dura e incompresible de la naturaleza. Junto con el nitruro de boro de estructura cristalina cúbica (c-BN), el abrasivo ultraduro más utilizado por la industria para cortar o procesar metales y cerámicas duras.
- Pero el diamante no es inalterable. Por eso se están desarrollando nuevos materiales ultraduros que compitan en dureza con el diamante y sean más estables química y térmicamente. La principal técnica para ello es la síntesis bajo altas presiones.
- Quizá dentro de poco, el nitruro de carbono cúbico y algunos de sus congéneres resulten tan comunes como el diamante.

Científicamente, se considera que un material es duro si se resiste a sufrir deformaciones plásticas o irreversibles. En una deformación irreversible, el material no recupera su forma original después de retirarse la carga que se le aplica. Las deformaciones implican el desplazamiento de átomos y la creación de defectos en el material. Se denominan materiales ultraduros (o superduros) aquellos que son casi indeformables; su arquetipo es el diamante.

Los materiales ultraduros reciben en la vida cotidiana múltiples aplicaciones. Mencionemos las herramientas de corte para la metalurgia, las brocas para las perforaciones en los pozos petrolíferos, la maquinaria para la construcción de carreteras, los recubrimientos protectores de los instrumentos de precisión, los recubrimientos de rodamientos y los de las superficies de los relojes de alta gama e incluso los polvos de los lavavajillas, las pastas de dientes y los implantes óseos. Como consecuencia de sus aplicaciones plurales, el mercado de los materiales ultraduros se encuentra en constante desarrollo y mueve grandes cantidades de dinero.

Tradicionalmente se utilizaron como materiales duros sustancias naturales: el diamante, el óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ) —uno de los componentes de la arena— o el óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Durante el siglo xx se empezaron a producir de forma artificial, al propio tiempo que se creaban en los laboratorios nuevos ma-

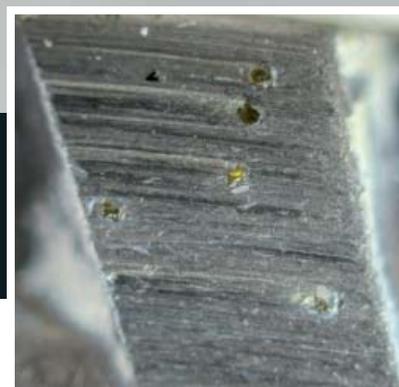
teriales —el carburo de tungsteno, el nitruro de boro— que se fueron incorporando poco a poco a la actividad industrial.

El diamante es la sustancia más dura e incompresible de la naturaleza. Junto con el nitruro de boro de estructura cristalina cúbica (c-BN), el abrasivo ultraduro más utilizado por la industria para cortar o procesar metales y cerámicas de alta dureza. Sin estos materiales, muchas actividades industriales estarían muy limitadas. Su importancia es tal que, de acuerdo con la base de datos *World Mineral Statistics*, la comercialización de diamantes industriales reporta anualmente 50.000 millones de euros, una suma muy superior a la que genera la comercialización de gemas por parte de la industria joyera.

Uno de los inconvenientes del uso industrial del diamante estriba en el calentamiento de las herramientas durante el proceso de maquinado: provoca su deterioro progresivo, que se vaya convirtiendo en grafito y pérdida, por lo tanto, sus propiedades mecánicas. Otro inconveniente se esconde en su reactividad con los materiales ferrosos, que produce su descomposición y la formación de carburos metálicos. Por ello, diversos laboratorios de distintos países se hallan afanados en el desarrollo de nuevos materiales ultraduros, con propiedades similares a las del diamante, aunque más estables química y térmicamente. No hace mucho, se han desarrollado materiales que compiten en dureza con el diamante y podrían convertirse



**1. LOS MATERIALES ULTRADUROS** se utilizan en la vida cotidiana en múltiples aplicaciones, por ejemplo en herramientas de corte en la metalurgia (*lámina de diamante sintético en el inserto*), brocas perforadoras, maquinaria de la construcción, recubrimientos de rodamientos, etc. Su arquetipo es el diamante (*arriba*).



en sus sustitutos para muchas aplicaciones en un futuro cercano. La principal técnica para la creación de nuevos materiales ultraduros es la síntesis bajo altas presiones.

### Los diamantes no son eternos

El diamante es uno de los alótropos, o variantes estructurales, del carbono. No se conoce material natural más duro. Se debe a que en él los átomos de carbono forman enlaces covalentes (enlaces donde los átomos comparten uno o más pares electrónicos), muy cortos y estables; además, están dispuestos en la estructura cristalina del diamante de suerte tal, que dibujan una pirámide perfecta (*véase el recuadro "Diagrama de fases del carbono"*). Debido a esta disposición de los enlaces, los átomos de carbono crean en el diamante una red tridimensional simétrica y difícil de deformar. Sin embargo, a presión y temperatura ambiente la estructura estable del carbono es

la del grafito (material blando usado para la fabricación de lápices), cuyos átomos de carbono forman capas independientes unidas por enlaces muy débiles, del tipo de Van der Waals (es decir, que no se deben a enlaces químicos covalentes o iónicos).

A diferencia del grafito, el diamante es un material metaestable (*véase el recuadro "Diagrama de fases del carbono"*): su formación requiere condiciones de presión y temperatura muy distintas de las dominantes en nuestro entorno; antes bien, se acercarían a las reinantes en el interior de la Tierra, a una profundidad de unos 300 o 400 kilómetros (decenas de gigapascal, es decir, cientos de miles de veces la presión atmosférica al nivel del mar, y miles de grados de temperatura).

Se supone que similares condiciones existieron en la corteza terrestre cuando se formaron los yacimientos diamantíferos. Presiones y temperaturas de este orden pueden conseguirse

también actualmente en los laboratorios. En 1954, la compañía General Electric producía los primeros diamantes artificiales. Desde entonces, se fabrican en gran escala.

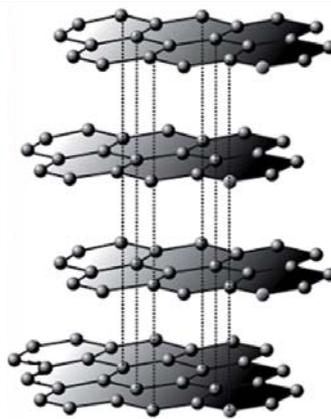
El diamante no es estable, sino metaestable, es decir, tiende naturalmente a convertirse en grafito. Sin embargo, esa descomposición es muy lenta, apreciable sólo a escala geológica. Pero cuando el diamante se calienta, su descomposición se acelera. A altas temperaturas se vuelve negro, se carboniza. Llega a consumirse por completo si el calor es lo suficientemente intenso; arde entonces como carbón común. Aquí reside la principal debilidad del diamante en sus aplicaciones, al margen de su elevado precio. Además, no es eterno. Por ello, durante décadas se le han buscado sustitutos artificiales. El principal objetivo de esta búsqueda es la mejora de la eficiencia y durabilidad de las

herramientas y la maquinaria, con la consecuente reducción de costos.

### Diseño científico de nuevos materiales ultraduros

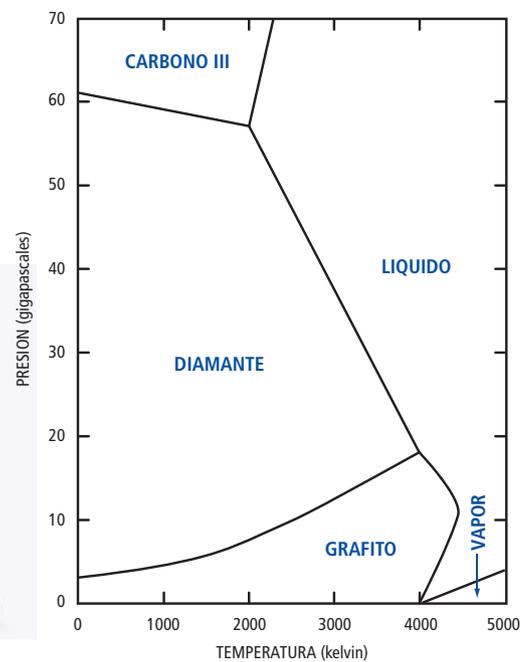
La síntesis bajo altas presiones a escala industrial se aplica no sólo a la obtención de diamantes sintéticos, sino también a la producción de algunos de sus sustitutos, por ejemplo el c-BN. El nitruro de boro es un compuesto binario que consta de proporciones iguales de boro (B) y nitrógeno (N). Este compuesto es isoelectrónico con respecto al carbón (el B tiene tres electrones de valencia, el N cinco y, en promedio, el BN cuatro, como el C). Por ello, el BN presenta formas estructurales homólogas a las del carbón. En particular, el c-BN es estructuralmente similar al diamante. Tiene la ventaja de no reaccionar con los materiales ferrosos,

## DIAGRAMA DE FASES DEL CARBONO



La aplicación de temperatura y presión transforma al grafito en diamante. Gracias al ordenamiento simétrico de los átomos de C el diamante tiene unas propiedades mecánicas extraordinarias. El diagrama de fases del carbono se muestra para ilustrar que el diamante es una estructura metaestable, es decir, que por naturaleza tiende a convertirse a presión y temperatura ambiente en otra, la del grafito, que en esas condiciones es la estable.

ALTA PRESION + ALTA TEMPERATURA



aunque no es tan duro como el diamante. Sin embargo, su preparación hace necesaria la aplicación de presiones del orden de los 18 GPa (18 gigapascales, casi 180.000 atmósferas) y temperaturas superiores a los 1800 grados, lo que lo torna costosísimo.

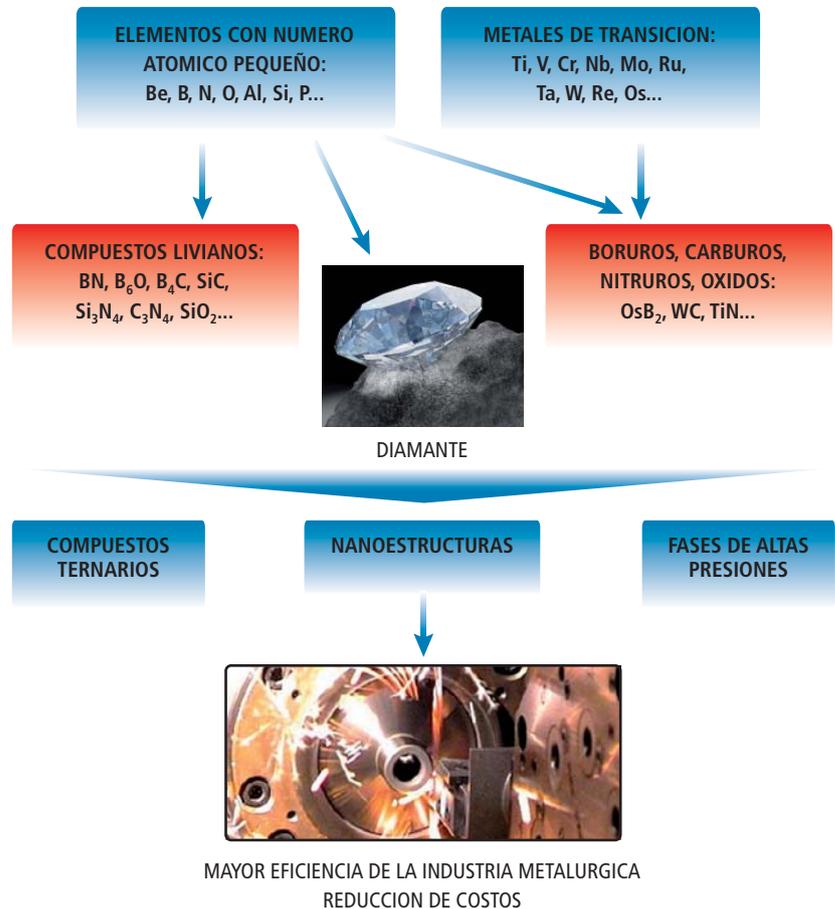
Durante años se ha tratado de encontrar sustitutos del diamante y el c-BN. Las técnicas de altas presiones han desempeñado un papel muy importante en esa busca. En la última década, los estudios científicos a altas presiones han experimentado un desarrollo incomparable. Ahora se cuenta con nuevas técnicas experimentales e instrumentos que permiten la realización de experimentos refinados. Una posible vía para conseguir sustitutos del diamante y el c-BN es tratar de imitar al diamante mediante la combinación de carbono con otros elementos químicos, o incluso prescindiendo del carbono (véase la figura 2). Para ello es necesario someter a los elementos constituyentes del nuevo material a condiciones extremas de presión y temperatura.

La mayoría de los intentos por conseguir nuevos compuestos ultraduros están basados en la combinación de elementos livianos de la tabla periódica (C, B, N, etcétera). Un ejemplo es el nitruro de silicio ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) cúbico. Entre los compuestos ultraduros los hay que, como el  $\text{BC}_4$ , pueden ser más duros que el diamante; abren la puerta a un nuevo desarrollo de la industria metalúrgica. Otra posibilidad es el desarrollo de aleaciones de metales de transición (los elementos de los Grupos 3 a 11 o 12, de la tabla periódica) o el desarrollo de aleaciones ternarias, es decir, de tres elementos. Recientemente, se ha empezado a explorar la dureza de las nanoestructuras. Con estas ideas en mente, distintos laboratorios compiten por desarrollar potenciales sustitutos para el diamante.

### Altas presiones y altas temperaturas

Las técnicas de las altas presiones han contribuido desde sus inicios al desarrollo de los materiales ultraduros. Al aplicarse presión y temperatura a un sistema, los enlaces químicos se pueden romper y reordenar luego, con nuevos enlaces. Así es posible formar nuevos compuestos. Además, en muchos casos la reactividad de los elementos químicos cambia bajo presión (por ejemplo, los gases nobles se vuelven reactivos); merced a ese fenómeno, se nos capacita para crear compuestos imposibles de conseguir a presión ambiente. Un ejemplo de ello es el tetróxido de xenón ( $\text{XeO}_4$ ).

En la figura 3 se describe el proceso de síntesis de los compuestos ultraduros. Entregando energía (aumentando la presión y la temperatura) a un sistema de átomos que se



encuentra en su estado estable, logramos que se reordenen y formen un nuevo compuesto o modifiquen su estructura cristalina. El sistema pasa así a una situación metaestable, es decir, una situación que se perderá con un cambio moderado de las condiciones. Sin embargo, en muchos casos, los compuestos o estructuras metaestables pueden recuperarse a presión y temperatura ambiente. De ese modo se consiguen nuevos compuestos a partir de sustancias o elementos más simples.

La determinación de las condiciones de síntesis requiere de un proceso combinado de cálculos teóricos y experimentos. En muchos casos, las condiciones idóneas de síntesis se determinan tras múltiples iteraciones teórico-experimentales. Afortunadamente, en el siglo XXI el desarrollo constante del poderío de cálculo y la disponibilidad de nuevos instrumentos, como las celdas de diamantes, facilitan el desarrollo acelerado de nuevos materiales. (Para una descripción de las celdas de diamantes, véase “Scheelitas a altas presiones”, por Daniel Errandonea; INVESTIGACIÓN Y CIENCIA, noviembre de 2007.)

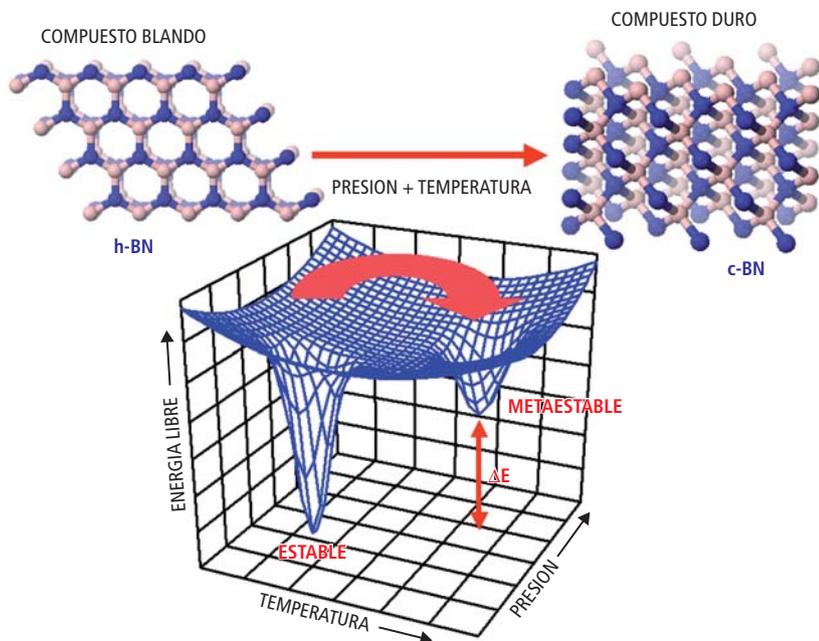
### Los nuevos favoritos de los científicos

El descubrimiento a finales del siglo XX de una estructura cúbica del nitruro de silicio

### 2. DISTINTAS RUTAS para la obtención de un compuesto ultraduro.

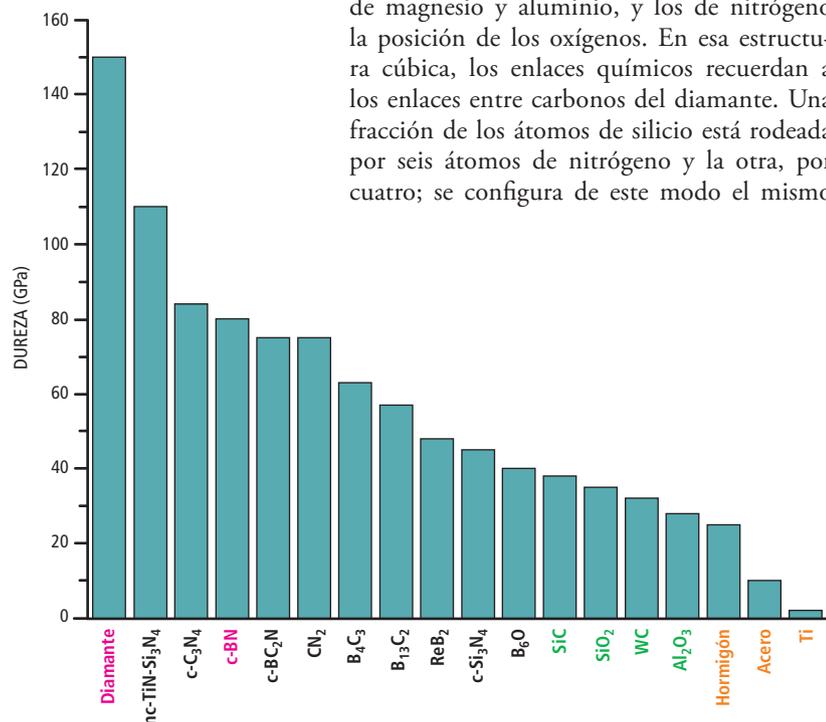
#### El autor

**Daniel Errandonea** es profesor de física de la Universidad de Valencia y tiene una amplia experiencia en estudios bajo condiciones extremas de presión y temperatura. Errandonea trabaja para la Universidad de Valencia desde 2003 e integra el proyecto MALTA (<http://www.malta-consolider.com>) junto con investigadores de diversas instituciones académicas españolas. Su investigación ha sido galardonada con premios internacionales como el Alvin Van Valkenburg Award entre otros.



**3. APLICANDO PRESION Y TEMPERATURA se consigue llevar a los átomos a una configuración diferente (metaestable, es decir, que con el tiempo tiende a volver al estado original). Se puede aprovechar esa nueva configuración (fase) si tiene mejores propiedades mecánicas. Un ejemplo es el nitruro de boro hexagonal (h-BN) —material blando análogo al grafito—, que bajo presión y temperaturas altas se transforma en c-BN, material duro análogo al diamante.**

( $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) por investigadores del Instituto Max Planck de Maguncia y de otros grupos hizo de este compuesto, junto con otros similares, el modelo a abordar. El  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  tiene una estructura cristalina cúbica (véase la figura 5) similar a la del mineral espinela ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), pero los átomos de silicio ocupan las posiciones de los de magnesio y aluminio, y los de nitrógeno la posición de los oxígenos. En esa estructura cúbica, los enlaces químicos recuerdan a los enlaces entre carbonos del diamante. Una fracción de los átomos de silicio está rodeada por seis átomos de nitrógeno y la otra, por cuatro; se configura de este modo el mismo



tipo de pirámides que los átomos de carbono crean en el diamante.

El  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ , menos duro que el diamante y más que el óxido de silicio y el carburo de tungsteno, es tan incompresible como el c-BN. Por otro lado, el  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  ofrece la ventaja de no descomponerse a altas temperaturas, lo que lo ha vuelto un candidato para muchas aplicaciones industriales. Tras el descubrimiento del  $\gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  se intentaron sintetizar otros nitruros con elementos del Grupo 14 de la tabla periódica (C, Si, Ge, Sn). El  $\gamma$ - $\text{Ge}_3\text{N}_4$  y el  $\gamma$ - $\text{Sn}_3\text{N}_4$  se sintetizaron en los años subsiguientes.

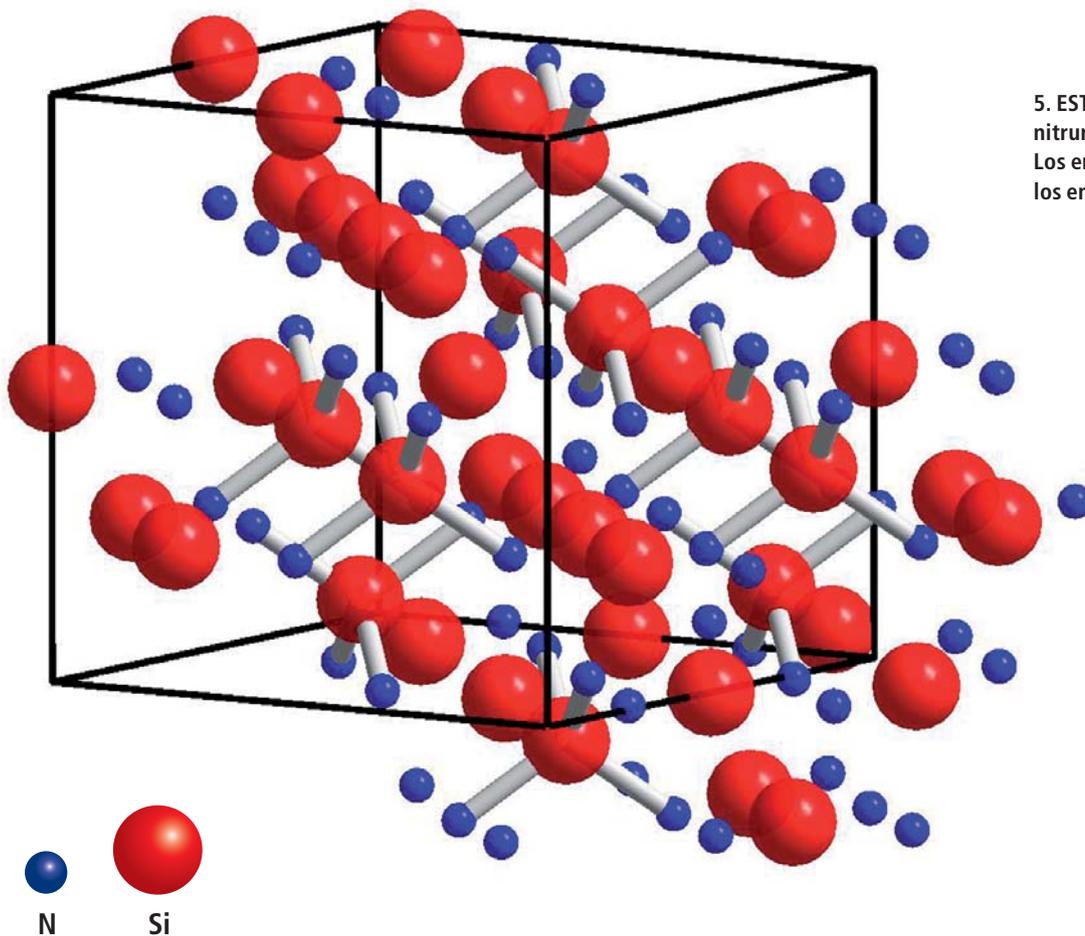
En la actualidad se sabe que la dureza de estos compuestos aumenta en el sentido  $\gamma$ - $\text{Sn}_3\text{N}_4 \rightarrow \gamma$ - $\text{Ge}_3\text{N}_4 \rightarrow \gamma$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ ; o sea, aumenta según disminuye el tamaño del átomo que acompaña al nitrógeno ( $\text{Sn} \rightarrow \text{Ge} \rightarrow \text{Si} \rightarrow \text{C}$ ). Esto sugiere que el  $\gamma$ - $\text{C}_3\text{N}_4$  (c- $\text{C}_3\text{N}_4$ ) debería ser más duro que los otros nitruros cúbicos ya conocidos.

Hay cálculos teóricos que predicen que el  $\gamma$ - $\text{C}_3\text{N}_4$  podría alcanzar la dureza e incompresibilidad del diamante, si no superarlas. Pero ciertos datos recientes indican que sus propiedades se encuentran a mitad de camino entre las del diamante y las de c-BN. Si sumamos a ello su potencial estabilidad a altas temperaturas, nos hallaremos ante una opción óptima para reemplazar a ambos compuestos en diversas aplicaciones. El  $\gamma$ - $\text{C}_3\text{N}_4$  sólo se ha producido a pequeña escala en el laboratorio y muchas de sus propiedades necesitan aún ser estudiadas. Pero no sería de sorprender que en el futuro se vuelva un material habitual en nuestra vida diaria.

Otras familias de compuestos que están recibiendo atención como posibles sustitutos del diamante y del c-BN son las aleaciones de boro, carbono y nitrógeno. Otras estructuras cúbicas —las del  $\text{BC}_2\text{N}$ , el  $\text{B}_4\text{C}_3$  o el  $\text{CN}_2$ — compiten en dureza con el nitruro de boro cúbico. El origen de la dureza de esa serie de compuestos se encuentra en la fortaleza de los enlaces C-N y B-N. Por otro lado, los enlaces P-C, P-N y P-O podrían ser más fuertes que los enlaces precedentes, de lo que se infiere que el fósforo podría ser un buen candidato para la creación de materiales ultraduros. Esa posibilidad, ahora en estudio, no ha arribado todavía a resultados sólidos.

Son objeto también de intensa investigación los nitruros de metales de transición ( $\text{OsN}_2$ ,

**4. DUREZA DE DISTINTOS MATERIALES (en unidades del Sistema Internacional) comparados con el diamante y el c-BN. Algunos materiales industriales se muestran con letras en verde. Otros materiales más familiares para el lector se muestran con letras en naranja.**



5. ESTRUCTURA CRISTALINA del nitruro de silicio cúbico ( $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ ). Los enlaces Si-N se asemejan a los enlaces C-C del diamante.

PtN<sub>2</sub>, IrN<sub>2</sub>, MoN, TaN, Zr<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, NaReN) y los boruros análogos (ReB<sub>2</sub>, OsB<sub>2</sub>). Se trata de materiales que pueden producirse a presiones relativamente bajas, característica apreciable de cara a su fabricación industrial.

Del ReB<sub>2</sub> y algunos otros se ha llegado a sostener que son menos compresibles y más duros que el diamante. Sin embargo, estos resultados han sido cuestionados por varios investigadores. Las particulares propiedades mecánicas de estos boruros y nitruros están basadas en el tipo de enlace químico entre sus átomos constituyentes. Así, el PtN, descubierto en el Laboratorio de Geofísica de los EE.UU. calentando platino bajo una atmósfera de nitrógeno en una celda de diamantes, tiene el mismo tipo de enlaces que el diamante, el c-BN y el  $\gamma\text{-Si}_3\text{N}_4$ . En este caso, cada átomo de Pt está rodeado por cuatro átomos de N formando el mismo tipo de estructuras piramidales que dibujan los átomos de carbono en el diamante.

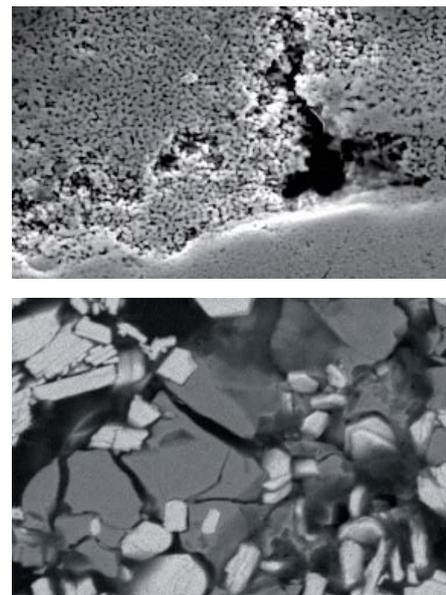
En compuestos como el ReB<sub>2</sub>, la dureza proviene del alejamiento de los átomos del metal de transición (es decir, el renio, Re) de su posición original en alrededor de un 5%; en los huecos que deja este desplazamiento se insertan átomos ligeros (B o N). Estos átomos forman enlaces covalentes muy cortos y fuertes con los metales de transición, de ahí la suma dureza de las aleaciones.

### Dureza e incompresibilidad

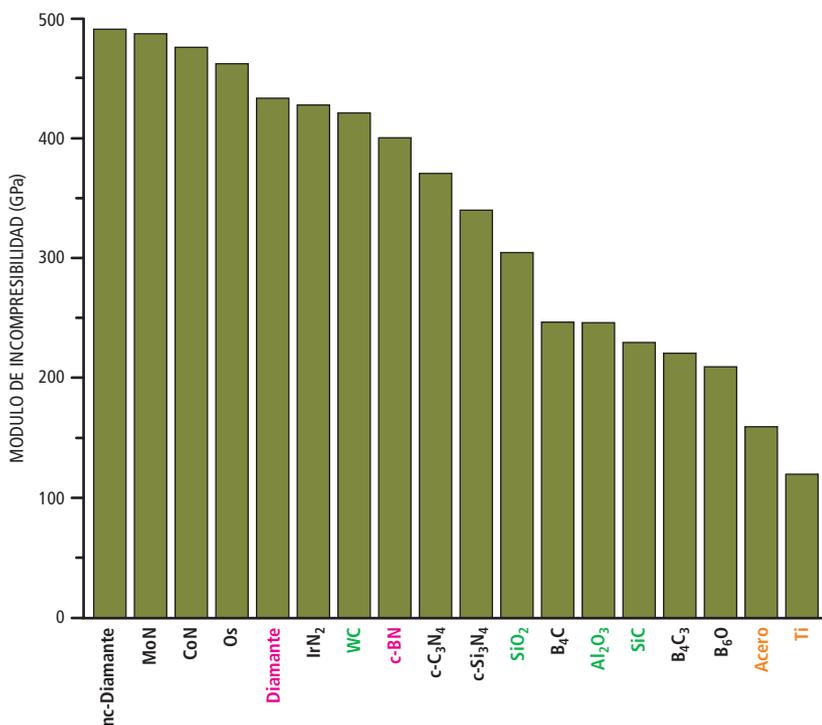
Hay dos propiedades físicas que caracterizan a los materiales ultraduros, la dureza y la incompresibilidad. La primera de ellas es una propiedad mecánica de los materiales consistente en la dificultad de deformarlos o crear marcas en su superficie; la segunda se refiere a la resistencia que presenta una sustancia a una compresión uniforme (la disminución del volumen al aplicar una presión igual en todas las direcciones), que se mide con el “módulo de incompresibilidad”.

En general, ambas magnitudes se hallan correlacionadas. Cuanto más incompresible un material, más duro es. Cuando se produce un nuevo material ultraduro en un laboratorio, suele ser sólo en cantidades microscópicas (unos pocos miligramos). Por lo tanto, es imposible someterlo a las pruebas necesarias para determinar su dureza. Sin embargo, con celdas de diamantes y difracción de rayos X resulta posible determinar el módulo de incompresibilidad incluso cuando sólo se dispone de cantidades ínfimas de un nuevo compuesto. Los esfuerzos se centran en encontrar materiales tanto o más incompresibles que el diamante, esperando que también sean más duros (es decir, menos deformables). Sin embargo, esto no siempre resulta así. Un ejemplo de ello es el metal osmio.

La mayoría de los nuevos compuestos ultraduros desarrollados en los laboratorios alcanzan



6. COMPUESTOS ULTRADUROS. Nitruro de zirconio cúbico ( $c\text{-Zr}_3\text{N}_4$ ) (arriba) y una aleación de Na-Re-N (abajo). Fotografías tomadas con el microscopio electrónico de barrido.



**7. MODULO DE INCOMPRESIBILIDAD** de distintos materiales (en unidades del Sistema Internacional) comparados con el diamante y el c-BN. Algunos materiales industriales se muestran con letras en verde. Otros materiales más familiares para el lector se muestran con letras en naranja. El nuevo diamante nanocristalino es el material menos compresible.

de ese modo, evitar su deformación y aumentar su dureza. Se han hecho pruebas con capas alternadas de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> y TiN (nc-TiN-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>); los resultados son muy prometedores (véase la figura 4). Una posibilidad interesante que será explorada en el futuro es la creación de capas de nitruro de carbono, C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Muchas otras posibilidades siguen inéditas. No se ha tomado en consideración el elemento más ligero que puede formar estructuras tridimensionales, el berilio. Se debe, muy probablemente, a su toxicidad, que obliga a usar equipamientos especiales. El berilio debe manipularse con mucho cuidado, extremando las precauciones cuando se genere polvo de berilio, ya que la exposición prolongada al mismo provoca cáncer de pulmón. Sin embargo, las fases ternarias de Be con distintos elementos livianos (B, C, N, O) podrían tener propiedades de interés. En la industria metalúrgica se emplea el Be como endurecedor en aleaciones metálicas, especialmente de cobre.

Algunos de los materiales ultraduros preparados en los laboratorios, como el  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, importan no sólo por su dureza, sino también por sus propiedades semiconductoras. En la industria de los semiconductores se están realizando pruebas del  $\gamma$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> como recubrimiento protector transparente. Otros materiales, por ejemplo el BC<sub>5</sub>, además de ultraduros, serían superconductores de alta temperatura. Y los hay, como el CoN, que presentan propiedades magnéticas aprovechables. Las potenciales aplicaciones de los nuevos materiales sintetizados en laboratorios no terminan aquí; se van ideando sin solución de continuidad. Mencionemos, a modo de ejemplo, las nuevas formas poliméricas del nitrógeno, que tienen una dureza superior a la del c-BN y sirven para almacenar energía.

Gracias a las técnicas de altas presiones hay todo un nuevo mundo por descubrir en lo que se refiere a los materiales ultraduros y sus aplicaciones. Los miembros del proyecto MALTA —que reúne a doce grupos de investigación de las altas presiones— intentamos contribuir a su exploración. No falta mucho para que hablemos del nitruro de carbono cúbico y de algunos de sus congéneres con la misma familiaridad con que ahora lo hacemos del diamante.

una dureza y una incompresibilidad notables. Pero no se han conseguido verdaderos rivales de entidad para el diamante en lo que se refiere a sus propiedades mecánicas (aunque sí con respecto a su estabilidad térmica o química). Existen nuevos materiales más incompresibles que el diamante, como el MoN, el CoN y el propio metal osmio. Sin embargo, la dureza de los dos primeros es aún desconocida y en el caso del osmio su dureza es inferior a la del diamante.

### Tendencias futuras

En la búsqueda de nuevos compuestos ultraduros se tiende a combinar las altas presiones con la nanotecnología. Un equipo de investigadores de la Universidad de Bayreuth han creado agregados de nanopartículas de diamante aplicando altas presiones a moléculas de C<sub>60</sub>. Cada agregado tiene unas dimensiones de 20 nanómetros de diámetro y 1 micrometro de longitud. La presión aplicada es de 20 GPa y la temperatura, 2500 grados. Parece que este nuevo material (nc-diamante, donde nc significa “nanocristalino”) es al menos un 20 % más incompresible que el diamante común (véase la figura 7) y también mucho más duro. Las condiciones para su preparación son similares a las del c-BN, las adecuadas, pues, para la producción industrial del nc-diamante.

Otra posibilidad que se empieza a explorar es la creación de materiales ultraduros que consten de sucesivas capas de distintos compuestos. Con ese método se puede prevenir el movimiento de los defectos de un material y,

### Bibliografía complementaria

SYNTHESIS AND DESIGN OF SUPERHARD MATERIALS. J. Haines et al. en *Annual Review of Materials Research*, vol. 31, págs. 1-23; 2001.

NEW MATERIALS FROM HIGH-PRESSURE EXPERIMENTS. P. F. McMillan en *Nature Materials*, vol. 1, págs. 19-25; 2002.

RECENT ADVANCES IN NEW HARD HIGH-PRESSURE NITRIDES. A. Zerr et al. en *Advanced Materials*, vol. 18, págs. 2933-2948; 2006.

STATE OF ART AND RECENT TRENDS IN BULK CARBON NITRIDES SYNTHESIS. G. Goglio et al. en *Materials Science & Engineering Reports*, vol. 58, n.º 6, págs. 195-227; 2008.

SUPERHARD PHASES OF SIMPLE SUBSTANCES AND BINARY COMPOUNDS OF THE B-C-N-O SYSTEM: FROM DIAMOND TO THE LATEST RESULTS. O. O. Kurakevych en *Journal of Superhard Materials*, vol. 31, n.º 3, págs. 139-157; 2009.