

6. Doering, R., Nishi Y. (Eds.). (2017). *Handbook of semiconductor manufacture technology*. CRC Press.
7. Chen, L., Miao, X., He, X., et al. (2018). Effects of Fe-Ni solvent with different Fe contents on the boron concentration in colorless diamonds. *Journal of Crystal Growth*, 498, 67–70.
8. Deng, F., Chen, X., Huang, L., et al. (2023). HPHT synthesis and characterization of 5–8 mm diamond large crystals by Fe–Co alloy catalyst. *Journal of Crystal Growth*, 618, 127217.
9. Kovalenko, T.V., Lysakovskiy, V.V., Kvasnitsya, V.M., et al. (2019). Morphology of diamond single crystals grown in the Fe-Co-Mg-C system. *J. Crystal Growth*, 507, 327–331.

УДК 539.893.621.317.451

DOI: 10.33839/2708-731X-28-1-190-196

Н. О. Олійник, Г. Д. Ільницька, кандидати технічних наук¹;
О. М. Сизоненко, д-р техн. наук²; **Г. А. Базалій**, наук. співр.¹
С. Д. Заболотний, заст. зав. від.¹, **М. М. Циба**, наук. співробітник³

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2, 04074, м. Київ, Україна, e-mail: oleyunik_nonna@ukr.net

²Інститут імпульсних процесів і технологій НАН України просп. Богоявленський, 43а, 54018, м. Миколаїв, Україна

³Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, вул. Олега Мудрака, 13, Київ, 03164, Україна

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ АДСОРБЦІЙНО-СТРУКТУРНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПОРОШКІВ СИНТЕТИЧНОГО АЛМАЗУ, ВИХІДНИХ ТА ПІСЛЯ ЇХ МОДИФІКУВАННЯ

Подаються результати дослідження адсорбційно-структурних характеристик поверхні мікро- та шліфпорошків синтетичного алмазу. Мета даної роботи – дослідження адсорбційно-структурних характеристик мікро- та шліфпорошків синтетичного алмазу, вихідних та після їх модифікування. Досліджували мікропорошки марки АСМ зернистістю 20/14, шліфпорошки марок АС20 зернистістю 100/80, АС6 зернистістю 125/100, АС100 зернистістю 400/315. Модифікування виконували хімічним обробленням шляхом рідкофазного окиснення різної концентрації та імпульсним обробленням високовольтними електричними розрядами у водному середовищі.

Адсорбційно-структурні характеристики: зокрема питому площу поверхні; питомий об'єм пор; середній радіус пор; сумарний об'єм пор, розподіл об'єму пор за їх розмірами визначали шляхом аналізу ізотерм низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту із застосуванням газоадсорбційного аналізатора NOVA 2200 "Quantachrome" (США).

За результатами дослідження встановлено, що значення питомої площі поверхні вихідних мікропорошків і шліфпорошків має тенденцію до зниження при підвищенні зернистості і міцності порошків. Після модифікування порошків ця тенденція зберігається. Мікропорошки і шліфпорошки мають розвинену мезопористу структуру поверхні. Модифікування із застосуванням рідкофазного окиснення; імпульсного оброблення високовольтними електричними розрядами у водному середовищі вихідних мікро- та шліфпорошків синтетичного алмазу дозволяє змінювати адсорбційно-структурні характеристики порошків, зокрема питому площу поверхні; питомий об'єм пор; середній радіус пор; сумарний об'єм пор, розподіл об'єму пор за їх розмірами. Отримані результати можуть бути підґрунтям для подальшого розроблення бази даних формування оптимальних умов отримання адсорбційно-структурних характеристик порошків синтетичного алмазу широкого функціонального призначення.

Ключові слова: мікропорошок, шліфпорошок, синтетичний алмаз, адсорбційно-структурні характеристики, модифікування, імпульсне оброблення високовольтними електричними розрядами у водному середовищі, рідкофазне окиснення

Вступ

Порошки синтетичних алмазів широко застосовують в абразивному інструменті: мікропорошки - для виготовлення паст та суспензій; шліфпорошки – в інструменті на металевих та органічних зв'язках. Значення стану поверхні порошоків синтетичного алмазу при їх практичному застосуванні в алмазному інструменті важко переоцінити. Визначення питомої площі поверхні порошкових матеріалів є однією з основних характеристик їх якості. Ефективність використання порошоків синтетичного алмазу значною мірою залежить від адсорбційно-структурних характеристик їхньої поверхні. [1].

Відомо, що за допомогою модифікування порошоків алмазу за рахунок різних фізико-хімічних впливів була показана можливість змінювати морфологію та хімічний склад поверхні кристалів алмазу, їх фізико-механічні, фізико-хімічні та адсорбційно-структурні характеристики порошку [1–4], наприклад, застосовуючи рідкофазну хімічну [2, 3] або електрохімічну обробки [2], застосовуючи імпульсну обробку високовольтними електричними розрядами (ВЕР) [4].

Вивчення стану поверхні порошку алмазу за такими характеристиками, як питома площа поверхні порошоків, розподіл пор за розміром та за об'ємом пор (що розраховані на основі методу вимірювання ізотерм низькотемпературної сорбції азоту) як результату взаємодії з різними середовищами, є актуальним завданням та має прикладне значення для створення сучасних методів модифікування порошоків алмазу для ефективного виготовлення та експлуатації алмазного інструменту [1].

Мета даної роботи – дослідження адсорбційно-структурних характеристик мікро- та шліфпорошків синтетичного алмазу, вихідних та після їх модифікування.

Методика досліджень

Дослідження проводили на зразках синтетичних алмазних порошоків вихідних, що відповідають характеристикам ДСТУ 3292-95 [5], та зразках після модифікування. Досліджували адсорбційно-структурні характеристики мікропорошку марки АСМ зернистістю 20/14, шліфпорошків марки АС20 зернистістю 100/80; марки АС6 зернистістю 125/100; марки АС 100 зернистістю 400/315.

Модифікування мікропорошку проводили паралельно двома видами обробки: 1) хімічна обробка зразка в розплаві гідроксиду натрію за температури плавлення протягом семи годин з наступним відмиванням; 2) ВЕР оброблення, яке є імпульсним процесом тривалістю порядку ~ 10 мкс із фронтом ударної хвилі порядку $\sim 10^{-10}$ м, що визначає можливість тонкого диспергування мікропорошків алмазу та сприяє зміні їх фізико-механічних характеристик [4]. Також досліджували адсорбційно-структурні характеристики трьох зразків шліфпорошків, вихідних та після модифікування, яке проводили паралельно різними видами хімічної обробки з використанням рідкофазних окислювачів різної концентрації.

Визначення адсорбційно-структурних характеристик порошку (адсорбенту) проводили методом адсорбційно-структурного аналізу (АСА). За допомогою газоадсорбційного аналізатора *NOVA 2200 (Quantachrome, USA)* визначали ізотерму методом низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту – адсорбату (77 К), за якою визначали величини: питомої площі поверхні $S_{\text{БЕТ}}$ ($\text{м}^2/\text{г}$) у межах моношарового покриття поверхні азотом; питомого об'єму пор $V_{\text{п}}$ ($\text{см}^3/\text{г}$), який характеризує загальний внутрішній об'єм пор, що припадає на одиницю маси зразка; середнього радіусу пор $R_{\text{п}}$ (нм). Величину питомої площі поверхні порошку розраховували за рівнянням БЕТ (Брунауера-Еммет-Теллера). Об'єм та

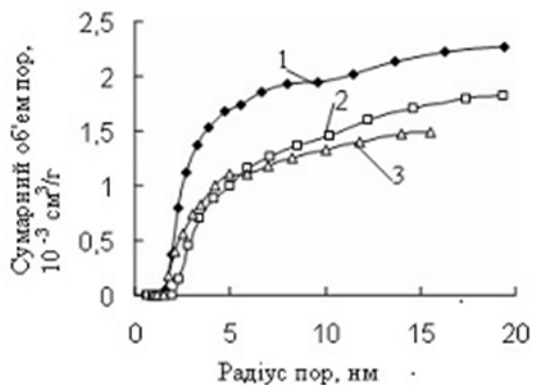
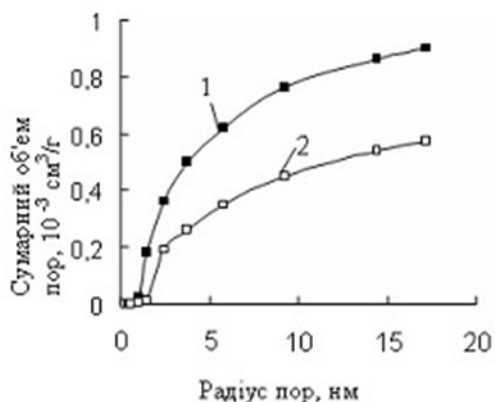


Рис. 1. Розподіл пор за розміром, визначеним за об'ємом пор методом DFT, мікропорошку синтетичного алмазу марки АСМ 20/14: вихідний порошок (1), порошок після хімічного модифікування лугом (2) та модифікування ВЕР обробленням (3)

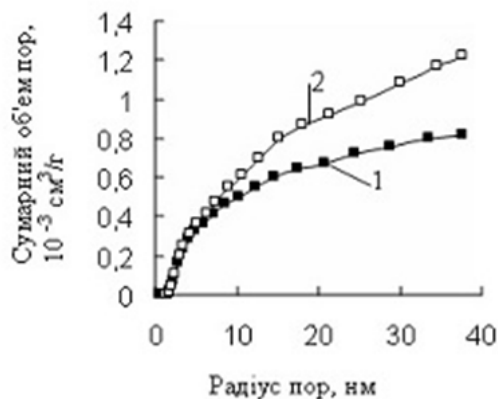
радіус мікро- та мезопор; сумарний об'єм пор, розподіл пор за розмірами, середній радіус пор – методом DFT (функціональна теорія щільності), який ґрунтується на термодинамічному підході та початково розроблений для вуглецевих матеріалів [6]. Порівнювали результати дослідження характеристик вихідних порошків та після їх модифікування.

Результати та їх обговорення

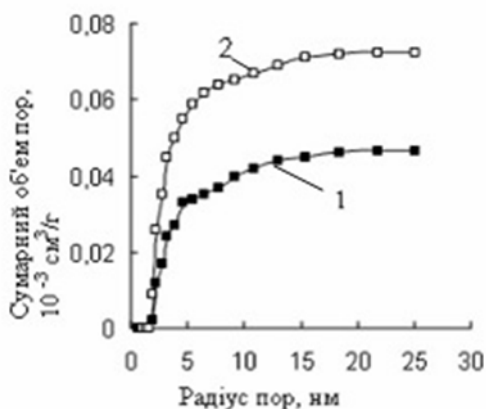
Вплив зернистості порошків і способів модифікування відображається на стані поверхні порошку, про що свідчать розраховані на основі ізотерм низькотемпературної сорбції азоту значення характеристик питомої площі поверхні зразків порошків алмазу; сумарного об'єму пор та середнього радіусу пор (таблиця); розподілу пор за розмірами, визначеним за об'ємом пор, у зразках вихідних і модифікованих порошків (рис.1, 2 а–в).



а



б



в

Рис. 2. Розподіл пор за розміром, визначеним за об'ємом пор методом DFT, шліфпорошку синтетичного алмазу: а) марки АС 20 зернистістю 100/80; б) марки АС6 зернистістю 125/100; в) марки АС 100 зернистістю 400/315. Вихідний порошок (1), порошок після хімічного модифікування рідкофазним окисненням (2)

Адсорбційно-структурні характеристики зразків шліф- та мікропорошків синтетичного алмазу, вихідних та після модифікування

Порошок алмазу (ДСТУ 3292-95)	Спосіб модифікування	Питома площа поверхні, $S_{\text{БЕТ}}$, м ² /г	Середній радіус пор, визначено методом DFT, нм	Об'єм пор та інтервал розміру пор, що визначено методом DFT		
				Сумарний об'єм пор, $V \cdot 10^{-3}$, см ³ /г	Об'єм мікропор, $V \cdot 10^{-3}$, см ³ /г	Об'єм мезопор $V \cdot 10^{-3}$, см ³ /г
				Інтервал радіусу пор, нм	Інтервал радіусу пор, нм	Інтервал радіусу пор, нм
Мікропорошок						
АСМ зернистість 20/14	Вихідний порошок	1,7441	1,83	<u>2,27</u> 0,7—19,4	<u>0</u> 0,72—1,0	<u>2,27</u> 1,0—19,4
	Хімічне модифікування	1,2115	2,74	<u>1,82</u> 0,7—19,4	<u>0</u> 0,66—1,0	<u>1,82</u> 1,0—19,4
	ВЕР оброблення	1,1310	1,00	<u>1,49</u> 0,9—15,5	<u>0</u> 0,92—1,0	<u>1,49</u> 1,0—15,5
Шліфпорошок						
АС20 зернистість 100/80	Вихідний порошок	0,5422	1,42	<u>0,90</u> 0,3—17,2	<u>0,017</u> 0,3—1,0	<u>0,88</u> 1,0—17,2
	Хімічне модифікування	0,2542	1,55	<u>0,57</u> 0,3—17,2	<u>0,027</u> 0,3—1,0	<u>0,54</u> 1,0—17,2
АС6 зернистість 125/100	Вихідний порошок	0,4173	2,44	<u>0,82</u> 1,0—37,7	<u>0</u> 0,97—1,0	<u>0,82</u> 1,0—37,7
	Хімічне модифікування	0,3312	2,44	<u>1,22</u> 0,7—37,1	<u>0</u> 0,66—1,0	<u>1,22</u> 1,0—37,1
АС100 зернистість 400/315	Вихідний порошок	0,07787	2,18	<u>0,05</u> 0,7—25,1	<u>0</u> 0,72—1,0	<u>0,05</u> 1,0—25,1
	Хімічне модифікування	0,05477	2,04	<u>0,07</u> 0,7—25,1	<u>0</u> 0,73—1,0	<u>0,07</u> 1,0—25,1

На рис. 1, 2 представлено розподіл радіусу пор (на осі X представлені розрахункові значення радіусу пор, нм) за значенням сумарного об'єму пор. Відповідно до класифікації М.М. Дубініна, офіційно прийнятої Міжнародним союзом з теоретичної та прикладної хімії (IUPAC), пори з розмірами (діаметром) менше 2 нм – мікропори, 2-50 нм – мезопори, понад 50 нм – макропори. Як видно з рис.1, 2, всі досліджені зразки мають розвинену мезопористу структуру поверхні. У зразків мікропорошку показники розподілу пор за розмірами вихідного порошку рис.1 (крива 1), після хімічного модифікування лугом (крива 2) та після ВЕР обробки близькі. У всіх трьох зразків шліфпорошку показники розподілу пор за розмірами вихідного порошку рис. 2а,б,в (крива 1) та після модифікування з використанням рідкофазних окислювачів різної концентрації (крива 2) суттєво відрізняються.

В таблиці представлені адсорбційно-структурні характеристики (питома площа поверхні, середній радіус пор, об'єм пор та інтервал розміру пор) зразків шліф- та мікропорошків синтетичного алмазу, вихідних та після модифікування.

Як випливає з отриманих результатів (таблиця), значення питомої площі поверхні вихідних зразків, як мікропорошків так і шліфпорошків, значно зменшується при зростанні

значення їхньої зернистості та міцності. У всіх зразків мікропорошків та шліфпорошків прослідковується стала тенденція зниження значення питомої площі поверхні модифікованого порошку відносно вихідного.

За результатами експериментального дослідження встановлено, що у порівнянні з показниками вихідного порошку хімічне модифікування із застосуванням рідкофазного окиснення призводить до зниження значення площі поверхні: у мікропорошку марки АСМ 20/14 на 30 %; шліфпорошку марки АС20 100/80 на 53%, АС6 125/100 – на 20%, АС 400/315 – на 30%.

Діапазон розподілу розмірів радіусу пор вихідного мікропорошку (0,7-19,4) нм та модифікованого в розплаві (0,7–19,4) нм, середній радіус пор порошоків становить 1,83 і 2,74 нм відповідно.

В результаті застосування модифікування в розплаві у зразку порошку зменшується питомий об'єм пор до $1,82 \cdot 10^{-3}$ см³/г порівняно з вихідним зразком ($2,27 \cdot 10^{-3}$ см³/г), тоді як середній радіус пор зростає до 2,74 нм порівняно з вихідним зразком (1,83 нм).

Розподіл пор за розмірами у порошку, модифікованого із застосуванням ВЕР обробки, має вужчий діапазон радіусу пор (0,9–15,5 нм), а середній радіус пор порошку становить 1,00 нм. В результаті ВЕР обробки знижується питомий об'єм пор до $1,49 \cdot 10^{-3}$ см³/г порівняно з вихідним зразком ($2,27 \cdot 10^{-3}$ см³/г), середній радіус пор знижується від 1,83 нм до 1,00 нм відповідно.

Діапазон розподілу пор за розмірами у всіх трьох зразків шліфпорошків, вихідних та отриманих після модифікування, майже не відрізняється і становить (0,3–17,2; 0,7–37,7; 0,7–25,1) нм.

Середній радіус пор шліфпорошку марки АС20 100/80 після модифікування зростає до 1,55 нм від 1,42 нм (вихідний зразок). При цьому сумарний об'єм пор знижується до $0,57 \cdot 10^{-3}$ см³/г відносно значення об'єму пор у вихідного зразка $0,90 \cdot 10^{-3}$ см³/г.

Слід зазначити, що середній радіус пор у шліфпорошків марки АС6 125/100 та АС100 400/315, вихідних та після модифікування, майже не змінюється та мають середній радіус пор 2,44 нм та 2,18–2,04 нм відповідно. Слід зазначити, що сумарний об'єм пор шліфпорошків марки АС6 125/100 та АС100 400/315 після модифікування зростає від $0,82 \cdot 10^{-3}$ см³/г (вихідний зразок) до $1,22 \cdot 10^{-3}$ см³/г та від $0,05 \cdot 10^{-3}$ см³/г (вихідний зразок) до $0,07 \cdot 10^{-3}$ см³/г відповідно.

Висновки

Результатами дослідження встановлено:

- значення питомої площі поверхні вихідних зразків, як мікропорошків так і шліфпорошків, має тенденцію до зниження при підвищенні зернистості і міцності порошоків. Ця тенденція зберігається після модифікування порошоків;

- всі досліджені зразки мають розвинену мезопористу структуру поверхні. Застосування модифікування із застосуванням рідкофазного окиснення; імпульсного оброблення високовольтними електричними розрядами у водному середовищі вихідних мікро- та шліфпорошків синтетичного алмазу дозволяє змінювати адсорбційно-структурні характеристики порошоків, зокрема питомої площі поверхні; питомого об'єму пор; середнього радіусу пор; сумарного об'єму пор, розподілу об'єму пор за їх розмірами.

Отримані результати дають підґрунтя для подальшого розроблення бази даних формування оптимальних умов отримання адсорбційно-структурних характеристик порошоків синтетичного алмазу широкого функціонального призначення.

N. O. Oliinyk¹, H. D. Ilnitska¹, O. M. Sizonenko², G. A. Bazaliy¹, S. D. Zabolotnyi¹, M. M. Tsyba³

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

²Інститут імпульсних процесів і технологій НАН України

³Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України,

ADSORPTION-STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF SYNTHETIC DIAMOND POWDER, AS IS AND AFTER THEIR MODIFICATION

The results of the study of the adsorption-structural characteristics of the surface of synthetic diamond micro- and grinding powders are presented. The purpose of this work is to study the adsorption-structural characteristics of synthetic diamond micro- and grinding powders, both initial and after their modification. Micropowders of the ASM brand with a grain size of 20/14, grinding powders of the AC20 brands with a grain size of 100/80, AC6 with a grain size of 125/100, and AC100 with a grain size of 400/315 were studied. Modification was performed by chemical treatment by liquid-phase oxidation of various concentrations and pulse treatment with high-voltage electric discharges in an aqueous environment. Adsorption-structural characteristics: in particular, specific surface area; specific pore volume; average pore radius; The total pore volume, the distribution of pore volumes by their sizes were determined by analyzing the isotherms of low-temperature nitrogen adsorption-desorption using the NOVA 2200 "Quantachrome" gas adsorption analyzer (USA). The results of the study showed that the specific surface area of the original micropowders and grinding powders tends to decrease with increasing granularity and strength of the powders. After modifying the powders, this trend persists. Micropowders and grinding powders have a developed mesoporous surface structure. Modification using liquid-phase oxidation; pulsed treatment with high-voltage electric discharges in an aqueous environment of the initial micro- and grinding powders of synthetic diamond allows you to change the adsorption-structural characteristics of the powders, in particular the specific surface area; specific pore volume; average pore radius; total pore volume, distribution of pore volumes by their sizes. The results obtained can be the basis for further development of a database for the formation of optimal conditions for obtaining adsorption-structural characteristics of synthetic diamond powders of wide functional purpose.

Key words: micropowder, groundpowder, synthetic diamond, adsorption-structural characteristics, modification, pulsed treatment with high-voltage electrical discharges in an aqueous environment, liquid-phase oxidation

Література

1. Алешин В. Г., Смехнов А. А., Богатырева Г. П., Крук В. Б. Химия поверхности алмаза. К.: Наук. думка, 1990. 200 с.
2. Никитин Ю. И., Уман С. М., Коберниченко Л. В., Мартынова Л. М. Порошки и пасты из синтетических алмазов. К.: Наук. думка, 1992. 284 с.
3. Руденко А. П., Кулакова И. И., Скворцова В. Л. и др. Влияние катализаторов на взаимодействие алмазов с газовыми и жидкими средами. *Взаимодействие алмазов с газовыми и жидкими средами*. Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 1984. С. 58–74.
4. Сизоненко О. Н., Олейник Н. А., Петасюк Г.А. и др. Влияние электроразрядной обработки алмазных порошков на изменение их физико-механических характеристик. *Порошковая металлургия*. 2013. № 7/8. С. 3–8.
5. ДСТУ 3292-95. Порошки алмазні синтетичні. Загальні технічні умови. Чинний від 1997-01-01. Вид. офіц. Київ: Держстандарт України, 1996. 70 с.
6. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. М.: Мир, 1984. 306 с.

Надійшла 25.08.25

References

1. Aleshin, V. H., Smekhnov, A.A., Bohatyreva, H.P., & Kruk V.B. (1990). *Khimiia poverkhnosti almaza [Diamond Surface Chemistry]*. Naukova dumka [in Russian].

2. Nikitin, Yu. I., Uman, S. M., Kobernichenko, L. V., & Martynova L. M. (1992). *Poroshki i pasty iz sinteticheskikhalmazov [Powders and pastes made of synthetic diamonds]*. Naukova dumka [in Russian].
3. Rudenko, A. P., Kulakova, I. I., Skvorzova, V. L., et al. (1984). Vliianie katalizatorov na vzaimodeistviealmazov s gazovymi i zhydkimi sredami. [Influence of catalysts on the interaction of diamonds with gaseous and liquid media]. *Vzaimodeistviealmazov s gazovymi i zhydkimi sredami – Interaction of diamonds with gaseous and liquid media*. (p. 58–74). ISM im. V.N. Bakulia, NAN Ukrainy [in Russian].
4. Sizonenko, O. N., Oleinik, N. A., Petasyuk, G. A., et al. (2013). Vliianie elektrorozriadnoi obrabotkialmaznykh poroshkov na izmenenie ich fiziko-mechanicheskikh charakteristik [Influence of electrodischarge treatment of diamond powders on changes in their physical and mechanical characteristics]. *Porochkovaia metallurgiiia – Powder metallurgy*, 7/8, 3–8. [in Russian].
5. *Poroshkialmazni syntetychni.Zahalni tekhnichni umovy.[Synthetic diamond powders. General technical conditions]*. (DSTU 3292-95).(1997). Kyiv: Derzhstandart of Ukraine. [in Ukrainian].
6. Gregg, S., & Sing, K. (1984). *Adsorbziia, udelnaia poverchnost, poristocst [Adsorption, surface area, porosity]*. Mir [in Russian].

УДК 62-987:621.921.34

DOI: 10.33839/2708-731X-28-1-196-206

А.В. Бурчєня, канд. техн. наук; **О.В. Савіцький**; **В.В. Лисаковський**, д-р. техн. наук;
С.О. Івахненко, член-кор. НАН України; **Т.В. Коваленко**, канд. техн. наук;
С.М. Іванченко, аспірант

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України
вул. Автозаводська 2, 04074 м. Київ, Україна; Burcheniaav@gmail.com*

РОЗВИТОК ТА ПЕРСПЕКТИВИ ВИКОРИСТАННЯ ШЕСТИПУАНСОННИХ АПАРАТІВ ВИСОКОГО ТИСКУ КУБІЧНОГО ТИПУ

Представлено короткий опис історії створення та розвитку багатопуансонних апаратів високого тиску (АВТ), починаючи з перших дослідно-лабораторних зразків і закінчуючи сучасними промисловими шестипуансонними установками з діаметром реакційного простору 80 мм. Описана проблематика виготовлення і обробки основних вузлів пресу. Проаналізовані основні недоліки і переваги різних конструкцій і моделей плунжерів. Розглянуті сучасні системи керування пресом і шляхи їх подальшого вдосконалення. Розглянуто перспективні напрямки досліджень вдосконалення конфігурації натискних пуансонів з метою збільшення тиску в контейнері шестипуансонного АВТ.

Ключові слова: монокристал алмаза, шестипуансонний кубічний прес, апарат високого тиску.

Перші відомості про розробку робочої конструкції багатопуансонного апарату високого тиску (АВТ) та його застосування для отримання алмаза відносяться до 1953 р., коли вдалося створити камеру кубічного типу [1]. Конструкція Бальтазара фон Платена (В. С. von Platen) представляла собою АВТ, що складався з шести сталевих пуансонів з площадками у формі квадрату, які по зовнішній поверхні формували сферу з діаметром 520 мм. Максимальне зусилля такого преса складало $\approx 13,2 \times 10^3$ т, а тиск в центрі сфери, згідно розрахунків, міг