

УДК 621.921.343

**Г. П. Богатирьова**, докт. техн. наук<sup>1</sup>; **В. Я. Забуга**, канд. хім. наук<sup>2</sup>;  
**А. М. Панова**, аспірант<sup>1</sup>; **Г. Г. Цапюк**, канд. хім. наук<sup>2</sup>;  
**С. О. Лисовенко**, аспірант<sup>1</sup>; **О. В. Панов**, інж.<sup>1</sup>; **О. А. Беда**, інж.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ, Україна

<sup>2</sup>Національний університет ім. Тараса Шевченка, м. Київ, Україна

## ТЕРМОСТІЙКІСТЬ НАНОПОРОШКІВ СИНТЕТИЧНОГО АЛМАЗУ ДЕТОНАЦІЙНОГО СИНТЕЗУ РІЗНИХ МЕТОДІВ ВИЛУЧЕННЯ

*In the given work influence of methods of reception nanopowder synthetic diamond of detonation synthesis on their thermostability is considered. It is determined, that the method of reception influences only an initial stage of oxidation. During oxidation of samples the quantity of little co-ordination atoms of carbon are decreases that results in reduction of a ratio  $CO_2/CO$ .*

Термостійкість нанопорошків синтетичного алмазу, яка визначається їх взаємодією з киснем повітря, є однією з найважливіших їх фізико-хімічних властивостей. В попередніх роботах [1, 2] було встановлено, що на термостійкість алмазних порошків на початковій стадії має вплив стан поверхні (функціональні групи), в подальшому впливають металічні домішки, які є каталізаторами реакції та кількість активних центрів поверхні.

Метою даної роботи було встановлення впливу методів вилучення на термостійкість нанопорошків алмазу, синтезованих українською фірмою «АЛІТ» (м. Житомир) шляхом детонації вибухових речовин з від'ємним кисневим балансом.

### Методи та методики дослідження

За неізотермічних умов дослідження термостійкості нанопорошків алмазу проводили із застосуванням дериватографічного методу зі швидкістю нагрівання 10 град/хв.

Дослідження за ізотермічних умов проводили у кварцовому реакторі U-подібного вигляду, який розміщувався вертикально в печі. Зразок поміщали до реактора в кварцовому кошику на паличці з того ж матеріалу. Кожне дослідження тривало 60 хв.

Окиснювальна суміш складалася з 20 % кисню та 80 % аргону, витрати газу становили 0,2 л/хв. До початку реакції (до досягнення необхідної температури та впуском до реактора газової реакційної суміші) через реактор із зразком пропускали аргон з витратою 0,16 л/хв.

Як нагрівальний прилад використовували трубчасту піч із застосуванням ПІД-регулювання, що дозволило досягти високої точності витримки температури (з відхиленням  $\pm 2$  град).

Контроль за продуктами реакції окиснення здійснювали хроматографічним методом.

Якісний та кількісний склад домішок у зразках визначали за мікрорентгеноспектральним аналізом. Оцінку величин питомих поверхонь, середнього розміру агрегатів, які утворюються при злипанні часточок алмазу, та їх розподілу за розмірами проводили на приладі «SEISHIN LMS-30».

Фазовий склад порошків визначали за рентгенофазовим аналізом [3].

Оцінку стану функціонального покрову здійснювали методом програмованої термодесорбції. Термодесорбційні спектри нанопорошків алмазу отримували на мас-спектрометрі МІ 1201 при нагріванні зі швидкістю 30 град/хв у вакуумі  $1 \cdot 10^{-6}$  в інтервалі температур 20 – 800 °С.

### Результати і їх обговорення

Досліджуваним зразком був продукт детонаційного синтезу нанопорошку алмазу (в подальшому зразок № 1), отриманий динамічним методом синтезу, оброблений розчином соляної кислоти для часткового видалення металевих домішок.

Даний зразок було розділено на дві частини.

Обробка першої частини нанопорошку алмазу відбувалася за методом, прийнятим в ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України, який полягає у послідовній обробці зразка сумішами  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4(\text{конц})$ ;  $\text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2$  та  $\text{HNO}_3(\text{конц}) + \text{HCl}(\text{конц})$  при нагріванні (зразок № 2). Кінцевий вихід продукту при цьому становив 86 %.

Обробку другої частини нанопорошку алмазу було проведено в ЗАТ «Алмазный центр» (м. Санкт-Петербург, Росія) концентрованою азотною кислотою протягом 30 хв. за температури 220 °С та тиску 100 атм (зразок № 3). Вихід продукту із застосуванням даного методу становив 64 %.

Обидва зразки піддавали кінцевому промиванню дистильованою водою до  $\text{pH} \approx 6$  і висушували до постійної маси протягом 36 год за однакових умов.

В табл. 1 наведено фізико-хімічні характеристики зразків. Як видно, кількість домішок металів та кремнію у зразку № 2 істотно менша, ніж у зразку № 3. Зміна величини поверхні, тобто її невелике зменшення, спостерігається лише у зразку № 3.

На рис. 1 показано розподіл агрегативних частинок порошоків за розмірами. Видно, що діапазон розмірів частинок зразків № 2 та 3 дещо ширший, ніж вихідного зразку № 1. Обидва методи вилучення сприяють зменшенню вмісту основної (малої) фракції за рахунок її окиснення або втрати. З метою дослідження фазового складу порошоків проведено якісний рентгенофазовий аналіз.

Таблиця 1. Результати мікрорентгеноспектрального аналізу та аналізу агрегативних часточок зразків

Характеристика		Зразок № 1	Зразок № 2	Зразок № 3
Зольність, %		0,75 – 0,85	0,4 – 0,5	0,7 – 0,85
Питома поверхня, м <sup>2</sup> /г		218,3	221,8	195,1
Середній розмір агрегатів, мкм		2,9	2,9	3,4
Вміст домішок елементів, %	Si	0,393	0,000	0,368
	Ti	0,014	0,035	0,110
	Mn	0,095	0,000	0,000
	Cr	0,000	0,002	0,073
	Fe	0,015	0,000	0,023
	W	0,138	0,000	0,000
	Al	0,020	0,000	0,000

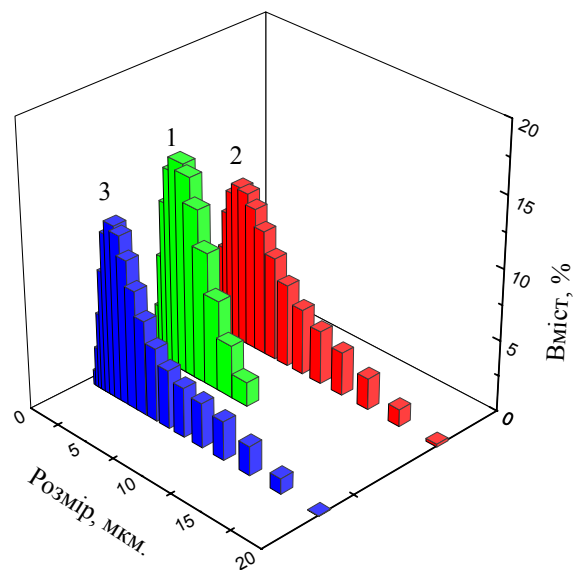


Рис. 1. Розподіл агрегативних частинок за розмірами у зразках нанопорошків алмазу № 1 (1), № 2 (2), № 3 (3).

На рис. 2 наведено рентгенограми зразків, що фіксують наявність у всіх зразках фази алмазу. Причому спостерігається однакова ширина ліній, що свідчить про практично однакові середні розміри частинок. Наявності інших фаз не виявлено.

Для визначення температур початку окиснення зразків, а також теплових ефектів, що виникають під час цієї реакції, проведено дериватографічні дослідження. Диференційні криві втрати маси зразків наведено на рис. 3.

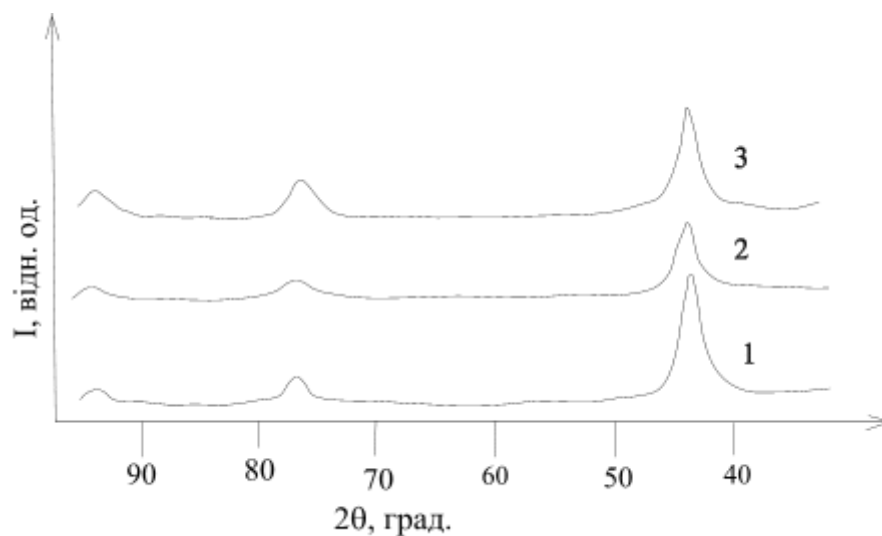


Рис. 2. Рентгенограми зразків нанопорошків алмазу № 1 (1), № 2 (2), № 3 (3).

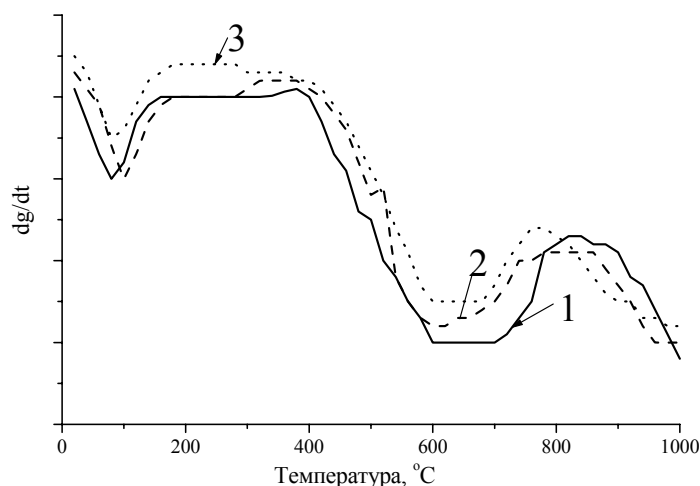


Рис. 3. Диференційні криві втрати маси зразків нанопорошків алмазу № 1 (1), № 2 (2), № 3 (3).

Встановлено, що температури початку окиснення досліджуваних зразків такі: № 1 – 400 °С; № 2 – 420 °С; № 3 – 430 °С.

Враховуючи, що на процес окиснення алмазу, окрім металічних домішок може впливати склад кисневмісних активних груп, аналіз стану поверхні проводили за термодесорбційними спектрами зразків, які наведено на рис. 4.

У спектрах зразка № 2 спостерігаються низькотемпературні (100 – 300 °С) піки десорбції [O] та CO<sub>2</sub>. У спектрах зразка № 3 відповідні піки значно меншої інтенсивності. Якщо припустити, що і [O], і CO<sub>2</sub> в низькотемпературній області утворюються із поверхневих функціональних груп, то можна вважати, що обробка, проведена в ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України, призводить до утворення на поверхні нанопорошку алмазу функціональних кисневмісних груп з слабким зв'язком, які при нагріванні в інтервалі температур 100 – 300 °С розпадаються з утворенням диоксиду вуглецю та атомарного кисню. У разі обробки методом, прийнятим у ЗАТ «Алмазний центр», таких груп утворюється значно менше. Це і призводить до більш високої температури початку окиснення зразка № 3.

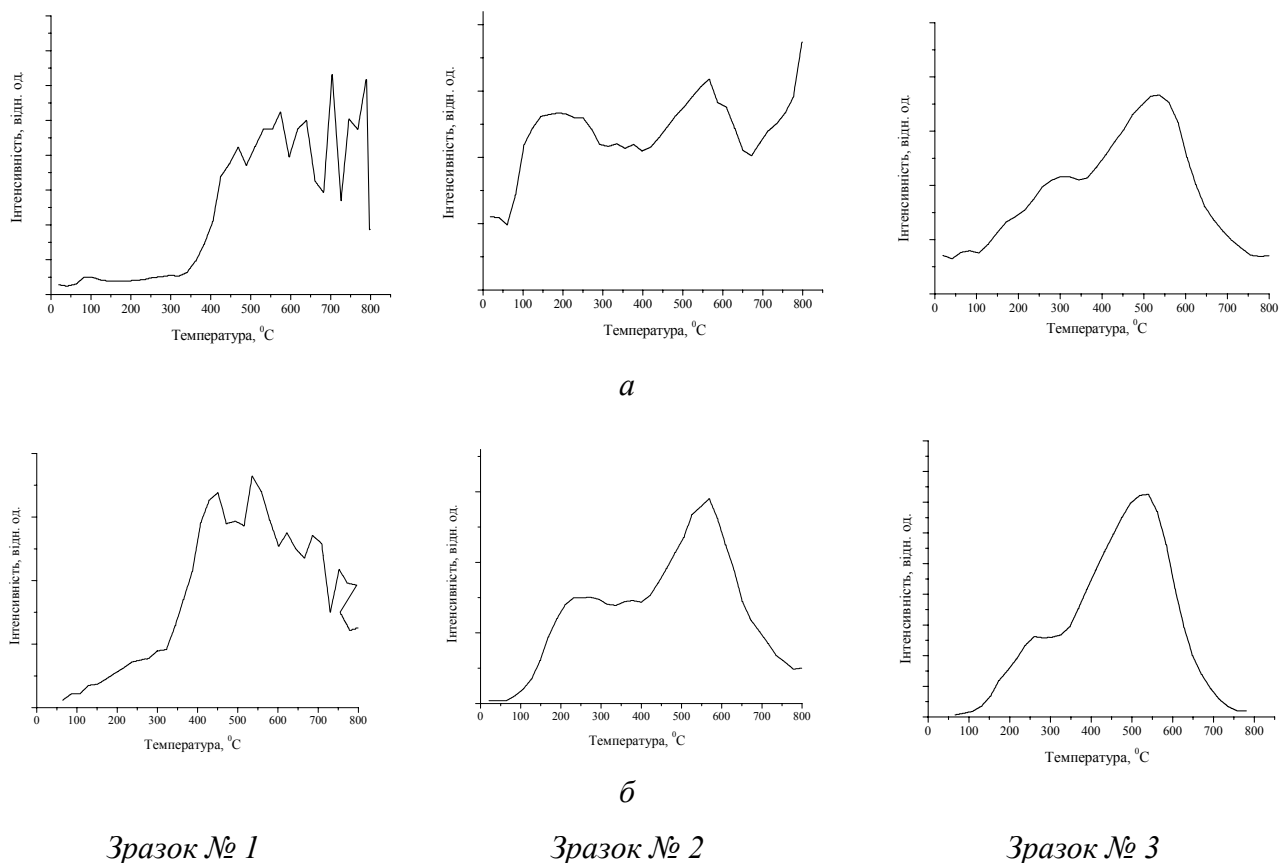


Рис. 4. Термодесорбційні спектри атомарного кисню [O](а) та диоксиду вуглецю  $CO_2$  (б) з поверхні зразків № 1, 2 та 3.

При детальному вивченні процесу окиснення нанопорошків синтетичного алмазу необхідно враховувати співвідношення продуктів реакції, яке характеризує стадії процесу. Для отримання даної інформації використали метод газової хроматографії.

Зв'язок між кількістю вуглецю в зразку ( $n$ ) і вмістом продуктів реакції в газі, що виходить з реактора, визначається залежністю

$$n = n_0 - u \int_0^t \frac{C_{CO_2}}{x} dt, \quad (1)$$

де  $n_0$  і  $n$  – початкова кількість алмазного порошку і в момент часу  $t$  відповідно, моль;

$C_{CO_2}$  – концентрація диоксиду вуглецю фази, моль/см<sup>3</sup>;

$x$  – мольна частка вуглецю, що перетворюється на диоксид вуглецю.

Для ілюстрації на рис. 5 наведено залежність маси зразка № 2 та об'єму продуктів реакції його окиснення, що виділяються, від часу за температури 420 °С.

Співвідношення продуктів реакції окиснення нанопорошків алмазу є одним з важливих показників, який характеризує стадії даного процесу. Відомо, що продуктами первинної реакції вуглецевих матеріалів з киснем є  $CO$  та  $CO_2$  в приблизно рівних кількостях [4]. У зразках нанопорошків алмазу атоми карбону відрізняються ступенем координації, тобто кількістю зв'язків із сусідніми атомами, і тим самим вони відрізняються за хімічною активністю. Найбільш координовані атоми карбону найменш активні. Це призводить до того, що у них може відрізнятись механізм та швидкість реакції з киснем. Зокрема від координації атомів карбону може залежати співвідношення  $CO_2/CO$ , що утворюються в первинних реакціях.

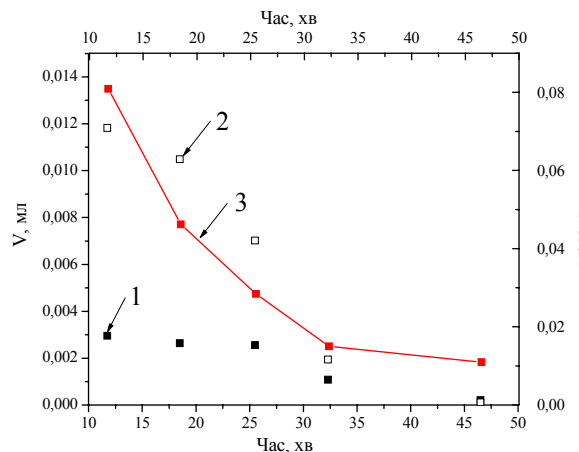


Рис. 5. Об'єми продуктів реакції окиснення зразка № 2, що виділяються (CO(1) і CO<sub>2</sub>(2)) та маси (3) від часу за температури 420 °С.

На рис. 6 наведено співвідношення продуктів реакції окиснення зразків № 2 та 3.

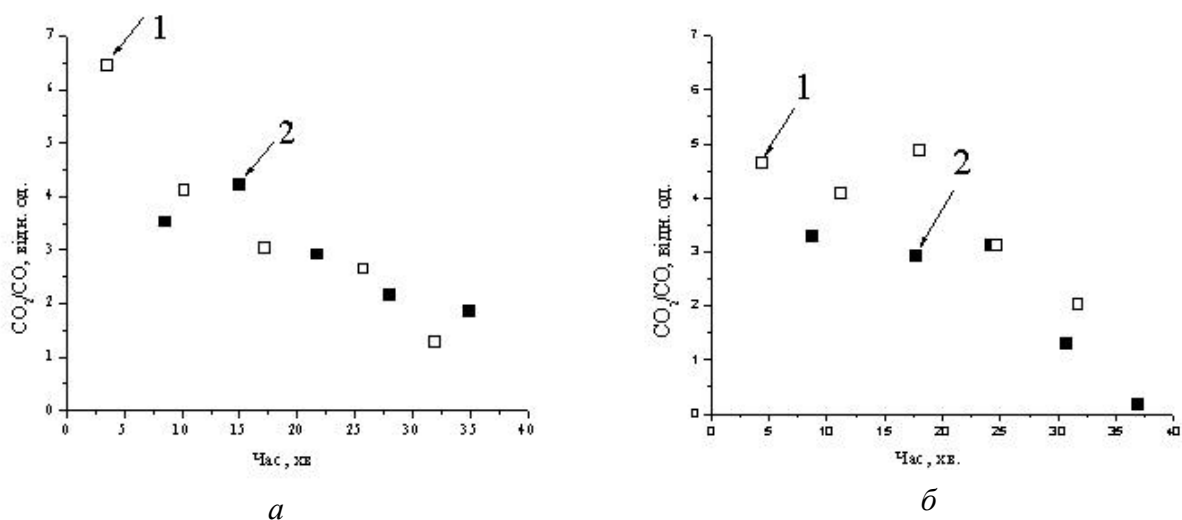


Рис. 6. Співвідношення продуктів реакції окиснення зразків № 2 та 3, що виділяються залежно від часу за температур: а – 440; б – 450 °С; 1 – зразка № 2; 2 – зразка № 3.

Видно, що процеси окиснення обох зразків за даних температур істотно не відрізняються. На початку реакції вміст CO<sub>2</sub> значно більший, ніж CO – вигорають малокоординані атоми карбону, які, реагуючи з киснем, утворюють CO<sub>2</sub> як первинний продукт реакції. А більш координані атоми карбону, які, реагуючи з киснем, утворюють CO<sub>2</sub> як первинний продукт реакції. А більш координані атоми карбону утворюють в рівних кількостях CO та CO<sub>2</sub>. Оскільки в процесі окиснення зразків зменшується кількість малокоординаних атомів карбону, то це і призводить до зменшення співвідношення CO<sub>2</sub>/CO.

### Висновки

Метод вилучення не впливає на фазовий склад, але призводить до різної кількості домішок і впливає на розмір частинок та стан поверхонь нанопорошків алмазу.

Метод обробки впливає лише на початкову стадію окиснення. Температура початку окиснення зразка, отриманого в ЗАТ «Алмазний центр», на 10 град вища за рахунок утворення меншої кількості слабозв'язаних функціональних груп на поверхні.

До зменшення співвідношення  $\text{CO}_2/\text{CO}$  призводить зменшення кількості малокоординуваних атомів карбону в процесі окиснення зразків.

### Література

1. Bogatyreva G. P., Marinich M. A., Panova A. N., Bazaliy G. A. and Tsapyuk G. G. Influence of Surface Modification of Nanodispersed Diamond on its Thermostability // Тезисы докладов Межд. конф. «NanoCarbon & NanoDiamond 2006», St.Petersburg, September 11 – 15, 2006. – С. 77.
2. Богатырева Г. П., Забуга В. Я., Цапюк Г. Г., Кузьмич А. Н. Влияние микроколичеств примесей ультрадисперсного алмаза на кинетику его окисления // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения / Сб. научн. тр. – Вып. 7. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, 2004. – С. 107–110.
3. Рентгеноструктурный анализ. Справочное руководство. Получение и измерение рентгенограмм. – М: Наука, – 1976. – 326 с.
4. Н. В. Лавров Физико-химические основы горения твердого топлива. – М: Наука, 1971. – 272 с.  
*Поступила 16.07.07.*