

УДК 621.921.343

А. М. Панова<sup>1</sup>, канд. техн. наук, Г. П. Богатирьова<sup>1</sup>, д-р техн. наук,  
Г. Г. Цапюк<sup>2</sup>, Т. М. Захарова<sup>2</sup>, кандидати хімічних наук

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

<sup>2</sup>Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Україна

## ОКИСЛЕННЯ ПОРОШКІВ НАНОАЛМАЗУ З РІЗНИМ ВМІСТОМ $sp^2$ -ГІБРИДИЗОВАНИХ АТОМІВ КАРБОНУ

Вперше при дослідженні кінетики окислення порошків наноалмазу, що різняться за вмістом  $sp^2$ -гібридизованих атомів карбону, з використанням моделі зразка «алмаз у циліндричному стаканчику» і гравіметричним методом контролю за процесом отримано окремо константи швидкості окислення алмазу і неалмазного вуглецю, які неускладнені впливом масоперенесення, і виявлено, що в інтервалі температур 703–823 К швидкість окислення  $sp^2$ -гібридизованих атомів карбону до 4 разів більша, ніж у алмазу.

**Ключові слова:** наноалмазні порошки, окислення, кінетика,  $sp^2$ -гібридизовані атоми Карбону, константа швидкості.

В даний час одними з перспективних матеріалів є детонаційні наноалмазні порошки, синтезовані фірмою «Аліт» шляхом детонації вибухових речовин з від'ємним кисневим балансом.

Властивості наноалмазних порошків залежать від вмісту неалмазного вуглецю у стані  $sp^2$ -гібридизації, що знаходиться на поверхні алмазного ядра композиційних наноалмазних частинок і є невід'ємною їх частиною [1, 2].

Метою даної роботи було вивчити кінетику окислення порошків наноалмазу з різним вмістом  $sp^2$ -гібридизованих атомів карбону.

### Методи та методика дослідження

Для дослідження кінетики окислення алмазних порошків, було застосовували методику із застосуванням моделі зразка «алмаз в циліндричному стаканчику» та гравіметричного методу, яка дозволяє враховувати режими процесів [3].

### Результати і їх обговорення

Досліджено кінетику окислення зразків наноалмазу, одержаних детонаційним синтезом, із різним вмістом  $sp^2$ -гібридизованих атомів карбону: зразок, що містить 15%  $sp^2$ -гібридизованих атомів карбону (вміст зольного залишку у зразку становить 0,7%); зразок порошку АСУД 95 із вмістом  $sp^2$ -гібридизованих атомів карбону – 5,3 % (вміст зольного залишку – 0,5 %); АСУД 99, отриманий дією  $HNO_3$  під тиском, містить 3,8 %  $sp^2$ -гібридизованих атомів карбону (вміст зольного залишку – 0,55 %); механічна суміш у співвідношенні 2:1 зразків із вмістом неалмазного вуглецю 15 % та 3,8 % відповідно; механічна суміш зразків із вмістом неалмазного вуглецю 15 % та 3,8 % у співвідношенні 1:1. Експеримент виконували гравіметричним методом з використанням зразка «алмаз в циліндричному стаканчику», константи швидкості реакції вуглецю з киснем повітря визначали, описуючи кінетичні криві рівнянням:

$$t = t_i + \frac{(g_1 - g) \left( G - \frac{g_1 + g}{2} \right)}{AC_0} + \frac{1}{kC_0} \ln \frac{\operatorname{sh} \left( g_1 \sqrt{\frac{k}{A^*}} \right)}{\operatorname{sh} \left( g \sqrt{\frac{k}{A^*}} \right)}. \quad (1)$$

де:  $g_1$  і  $g$  – вихідна і поточна маси зразка, г;  $C_0$  – концентрація кисню в газі, моль/см<sup>3</sup>;  $k$  – константа швидкості реакції, см<sup>3</sup>/(хв·моль);  $G$  – макрокінетичний параметр (ефективна ємність стаканчика), г,  $A$  і  $A^*$  – дифузійні сталі у газовій фазі та всередині зразка, відповідно, г<sup>2</sup>·см<sup>3</sup>/хв·моль,  $t_i$  і  $g_1$  – момент часу, хв., і маса зразка, г, в першій точці оброблюваного відрізка кінетичної кривої.

Співвідношення активностей модифікацій нановуглецю, що входять до складу зразків наноалмазу, можна виразити і кількісно, у цифрах. Результати кінетичного дослідження разом з інформаці-

єю про вміст в зразках алмазного і графітізованого вуглецю дають принципову можливість оцінити константи швидкості окислення кожного з названих вуглеців окремо.

Для цього треба припустити, що зразок складається лише з двох зазначених модифікацій вуглецю, кожна з них реагує з киснем незалежно одна від одної. Тоді швидкість реакції повинна бути адитивною величиною швидкостей окислення кожної форми, а експериментально визначену константу швидкості можна виразити рівняннями:

$$k = (1 - \alpha)k_{\text{алм}} + \alpha k_{\text{граф}} = k_{\text{алм}} + \alpha(k_{\text{граф}} - k_{\text{алм}}) \quad (2)$$

$$k = \beta k_{\text{алм}} + (1 - \beta)k_{\text{граф}} = k_{\text{граф}} + \beta(k_{\text{алм}} - k_{\text{граф}}), \quad (3)$$

де  $\alpha + \beta = 1$ ;  $\alpha$  – вміст алмазу;  $\beta$  – вміст неалмазного вуглецю.

Рівняння показують, що при певній (однаковій для всіх зразків) температурі константа швидкості повинна лінійно залежати від вмісту однієї з фаз. Якщо такою фазою буде  $sp^2$ -гібридизований вуглець, вагову частку якого в зразку позначено літерою  $\alpha$ , то у відповідності до рівняння (2) вільний член буде дорівнювати константі швидкості окислення алмазу, якщо ж фазовий склад зразка характеризувати часткою алмазу  $\beta$ , то вільний член дорівнюватиме константі швидкості окислення графітізованого вуглецю.

Адитивні властивості зразка, який є механічною сумішшю у масовому співвідношенні 2:1 зразків із вмістом неалмазного вуглецю 15 % та 3,8 % відповідно, повинні виражатися формулою:

$$W_{\text{сеп}} = \frac{g_1 W_1 + g_2 W_2}{g_1 + g_2}, \quad (4)$$

де:  $W_{\text{сеп}}$  – середнє значення властивості суміші;  $W_1$  і  $W_2$  – властивості компонентів;  $g_1$  і  $g_2$  – частки компонентів у суміші.

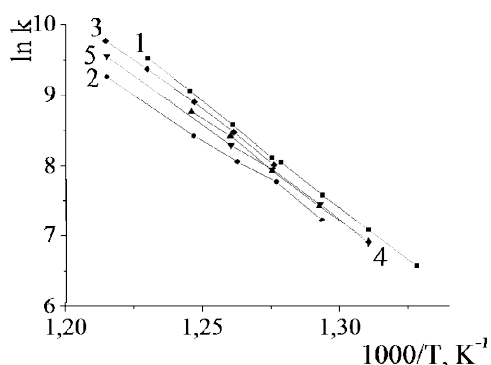


Рис. 1. Залежність констант швидкості окислення досліджених зразків від оберненої температури: 1 – зразок із вмістом  $sp^2$ -гібридизованих атомів карбону 15%, 2 – зразок із вмістом  $sp^2$  гібридизованих атомів карбону 3,8%, 3 – зразок із вмістом  $sp^2$ -гібридизованих атомів карбону 5,3%, 4 – механічна суміш зразків із вмістом  $sp^2$ -гібридизованих атомів карбону 15% та 3,8% у співвідношенні 2:1, 5 – механічна суміш зразків із вмістом  $sp^2$ -гібридизованих атомів карбону 15%

неалмазний вуглець активніший за алмаз.

Кінетичні параметри окислення зразків, які є механічними сумішами у масовому співвідношенні 2:1 та 1:1 зразків із вмістом неалмазного вуглецю 15 % та 3,8 % відповідно, мають проміжні значення порівняно з їх значеннями для вихідних зразків, що змішували.

В табл. 1 наведені результати перевірки адитивності величин параметрів рівняння Арреніуса зразків із вмістом неалмазного вуглецю 15 % та 3,8 % і їх механічних сумішей. Дані таблиці 1 показують, що правило адитивності чудово виконується по відношенню до енергії активації  $E$  і логарифмів констант швидкості і передекспоненційних множників, де розбіжність між безпосередньо знайденими при окисленні зразків, що є механічними сумішами зразків із вмістом неалмазного вуглецю 15 % та 3,8 %, з одного боку, і усередненими за допомогою формули (4) параметрами у вихідних зразків, з іншого боку, становить лише 0,2 – 0,8 %. Водночас це своєрідний показник точності визначен-

Залежність констант швидкості окислення зразків із різним вмістом  $sp^2$  гібридизованих атомів карбону в координатах Арреніуса наведено на рисунку.

Константи швидкості у зразка із вмістом  $sp^2$ -гібридизованих атомів карбону 15 % в інтервалі температур 784 – 793 К більші, ніж зразка із вмістом  $sp^2$ -гібридизованих атомів карбону 5,3 %, в 1,067 – 1,089 рази. Це можна розглядати як свідчення того, що  $sp^2$ -гібридизовані атоми карбону окислюються легше, ніж алмазний вуглець.

Кінетичні закономірності окислення зразка із вмістом  $sp^2$ -гібридизованих атомів карбону 3,8 % такі ж самі, як і у зразків із вмістом  $sp^2$ -гібридизованих атомів карбону 15% та 5,3%. Константи швидкості окислення зразка із вмістом  $sp^2$ -гібридизованих атомів карбону 15 % в інтервалі температур 784–793 К більші, ніж зразка із вмістом  $sp^2$ -гібридизованих атомів карбону 3,8 %, в 1,36 – 1,59 рази. Це ще раз підтверджує висловлену вище думку про те, що

ня самих параметрів, оскільки розбіжності залежать не лише від адекватності формули (4), а й від похибок параметрів, визначених незалежно в паралельних дослідженнях п'яти зразків.

**Таблиця 1. Результати перевірки адитивності констант швидкості і параметрів рівняння Арреніуса зразків із вмістом неалмазного вуглецю 15 % та 3,8 % відповідно по відношенню до зразка, який є їх механічною сумішшю у масовому співвідношенні 2:1**

Параметр	Зразок із 15 % $sp^2$ -вуглецю	Зразок із 3,8 % $sp^2$ -вуглецю	1:1 зразок із 15% $sp^2$ - вуглецю: зразок із 3,8% $sp^2$ - вуглецю		2:1 зразок із 15 % $sp^2$ - вуглецю: зразок із 3,8% $sp^2$ - вуглецю	
			Розрах. за експеримент. даними	Розрах.теорет. (адитивна величина)	Розрах.за експеримент. даними	Розрах.теор. (адитивна величина)
$k_{773}$	1958	1435	1639	1697	1661	1784
$k_{793}$	5215	3271	4032	4243	4192	4567
$\ln(k_{773})$	7,5797	7,2689	7,4017	7,4243	7,4149	7,4761
$\ln(k_{793})$	8,5592	8,0930	8,3019	8,3261	8,3410	8,4038
$E$	249,62	209,99	229,42	229,81	235,99	236,41
$\ln(k^0)$	46,4194	39,9425	43,0973	43,1809	44,1325	44,2604
$k^0$	$1,4 \cdot 10^{20}$	$2,2 \cdot 10^{17}$	$5,2 \cdot 10^{18}$	$5,7 \cdot 10^{19}$	$1,5 \cdot 10^{19}$	$1,7 \cdot 10^{19}$

Дані таблиці 1 являються чудовою ілюстрацією правила, згідно з яким енергії активації при паралельних вимірюваннях усереднюються арифметично, а константи швидкості – геометрично.

Лінійні залежності константи швидкості окислення зразків від вмісту в них вуглецю або алмазу у вихідних зразках із вмістом неалмазного вуглецю 15 % та 3,8 % та їх механічними сумішами мають такий вигляд:

При  $T = 784$  К:  $k = 2300 + 5900\alpha$ ;  $k = 8200 - 5900\beta$ .

При  $T = 793$  К:  $k = 3400 + 11000\alpha$ ;  $k = 14000 - 11000\beta$ .

Вільні члени рівнянь являють константи швидкості окислення окремих фаз (алмазу і  $sp^2$ -гібридизованого вуглецю), що входять до складу зразків. З використанням знайдених констант за

формулами  $E = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$  і  $k^0 = k_i e^{\frac{E}{RT_i}}$ .

З використанням констант швидкості окислення алмазу та  $sp^2$ -гібридизованого вуглецю (табл. 2) розраховано параметри рівняння Арреніуса:

Окислення алмазу:  $k^0 = 1,6 \cdot 10^{17} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{хв.})$ ;  $E = 208 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$

Окислення вуглецю:  $k^0 = 1,8 \cdot 10^{24} \text{ см}^3/(\text{моль} \cdot \text{хв.})$ ;  $E = 305 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

**Таблиця 2. Константи швидкості окислення зразків з відомим вмістом  $sp^2$ -гібридизованих атомів карбону, а також константи швидкості окислення окремих фаз (алмазу і вуглецю), що входять до складу зразків.**

Зразок із вмістом $sp^2$ -Карбону:	Константи $k$ , $\text{см}^3/(\text{моль} \cdot \text{хв.})$ , при температурах		Вміст форм вуглецю в зразках	
	$T = 784$ К	$T = 793$ К	$\alpha$	$\beta$
15%	3377	5215	0,15	0,85
5,3%	3164	4788	0,053	0,947
3,8%	2270	3271	0,038	0,962
2:1 зразок із 15% $sp^2$ - Карбону: зразок із 3,8% $sp^2$ - Карбону	2780	4192	0,112667	0,887333
1:1 зразок із 15% $sp^2$ - Карбону зразок із 3,8% $sp^2$ - Карбону	2704	4032	0,094	0,906
Алмаз	2300	3400	0	1
Вуглець	8200	14000	1	0

За оцінками величин  $k_{\text{алм}}$  і  $k_{\text{граф}}$ , хімічна активність  $sp^2$ -гібризованого вуглецю в реакції з киснем більша, ніж у алмазу, при  $T = 784 \text{ K}$  у 3,5 рази, при  $T = 793 \text{ K}$  – у 4,2 рази.

#### Висновки

Із залежності константи швидкості окислення зразків від вмісту в них  $sp^2$ -гібризованого вуглецю оцінено окремо константи швидкості окислення алмазу і неалмазного вуглецю. В інтервалі температур 703–823 K швидкість окислення неалмазного нановуглецю до 4 разів вища, ніж у алмаза. Показано, що кінетичні параметри окислення зразків, одержаних механічним змішуванням зразків із різним вмістом  $sp^2$ -гібризованих атомів карбону, є адитивними величинами параметрів цих зразків.

*Впервые при исследовании кинетики окисления порошков наноалмазов, различающихся по содержанию  $sp^2$ -гибризованных атомов углерода, с использованием модели образца «алмаз в цилиндрическом стаканчике» и гравиметрическим методом контроля за процессом получены отдельно константы скорости окисления алмаза и неалмазного углерода, неосложненные влиянием массопереноса, и обнаружено, что в интервале температур 703–823 K скорость окисления  $sp^2$ -гибризованных атомов углерода до 4 раз больше, чем у алмаза.*

*Ключевые слова: наноалмазные порошки, окисление, кинетика,  $sp^2$ -гибризованные атомы углерода, константа скорости.*

*First at research of kinetics of oxidization of nanodiamond powders, that differ in content of  $sp^2$ - of annealing atoms of carbon, with the use of standard model "diamond in cylindrical glass" and by the gravimetric method of control after a process. The constants of oxidation rate are separately got oxidizations of diamond and undiamond carbon, that is not complicated by influence of mass transfer, and it is educed that in the interval of temperature 703–823 K speed of oxidization of  $sp^2$ - of annealing atoms of carbon is to 4 times more than to the diamond.*

*Key words: nanodiamond powders, oxidation, kinetics,  $sp^2$ - of annealing atoms of carbon, constant of oxidation rate.*

#### Література

1. Влияние методов извлечения наноалмазных порошков на их физико-химические свойства / Г. П. Богатырева, Г. С. Олейник, М. А. Маринич и др. // Сверхтвердые материалы. – 2011. – № 3.
2. Влияние модифицирования поверхности нанодисперсных алмазов на их термостойкость / Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, В. Я. Забуга, и др. // Сверхтвердые материалы. – 2008. – №5.
3. Влияние микроколичеств примесей ультрадисперсного алмаза на кинетику его окисления / Г. П. Богатырева, В. Я. Забуга, Г. Г. Цапюк, А. Н. Кузьмич // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: – Сб. науч. тр. – 2004. – Вып. № 6 – С. 107–110.

*Надійшла 19.05.11.*

УДК 621.921:547.639

**Е. А. Пашенко**, д-р техн. наук, **А. Н. Черненко**; **О. В. Лажевская**, канд. техн. наук,  
**Д. А. Савченко**, **А. О. Вознюк**

*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев*

#### АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИЕ АБРАЗИВНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРОВ, СПОСОБНЫХ К САМООРГАНИЗАЦИИ

*В статье рассматриваются особенности структуры и свойств абразивных композитов на полимерных связующих, способных к структурной самоорганизации в контактной зоне.*

*Ключевые слова: полимерный композит, абразив, самоадаптация.*

#### Введение

Абразивные композиты на полимерных связках представляют собой один из основных видов расходных материалов в современной промышленности. Эта позиция сохранится за ними в обозримом будущем. Традиционная точка зрения состоит в том, что в области абразивных материалов научные