

УДК 621.921.343

А. Н. Панова, канд. техн. наук

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

ОКИСЛЕНИЕ ПОРОШКОВ АЛМАЗА ДЕТОНАЦИОННОГО И СТАТИЧЕСКОГО МЕТОДОВ СИНТЕЗА

Исследовано влияние зернистости и метода синтеза порошков алмаза на кинетику их окисления. Показано, что изменение массы порошков алмаза статического синтеза АСМ 0,1/0, АСМ 1,0/0 при реакции окисления не подчиняется линейности. Установлено, что химическая активность наноразмерного порошка алмаза детонационного синтеза значительно больше, чем статического.

Ключевые слова: алмаз, наноразмерный порошок, детонационный синтез, статический синтез, окисление, константа скорости, кажущаяся энергия активации, предэкспоненциальный множитель.

Введение

На основе порошков и микропорошков синтетических алмазов изготавливается множество продукции различного назначения, которая во время эксплуатации подвергается воздействию внешних физико–химических факторов.

Известно, что свойства алмазов формируются при синтезе и их извлечении [1–5]. Поэтому изучение процесса окисления синтетических алмазов, полученных разными методами синтеза, является актуальным.

Целью данной работы было сравнить процесс окисления наноразмерных порошков алмаза детонационного и статического методов синтеза для определения основных различий и закономерностей их взаимодействия с кислородом воздуха.

Методика исследования

Исследуемыми образцами были порошки алмаза детонационного синтеза АСУД 99 и статического синтеза АСМ 0,1/0, АСМ 1,0/0. Характеристики образцов приведены в [6, 7].

Исследования термостойкости алмазных порошков проводили в температурном интервале 293–1273 К.

В неизотермическом режиме исследования термостойкости проводили на дериватографе «Q1500» со скоростью нагрева 10 град/мин.

Кинетику окисления алмазов исследовали гравиметрическим методом с использованием модели “уголь в цилиндрическом стаканчике” [8]. Обработку результатов кинетических экспериментов проводили на основе уравнения кинетической кривой:

$$t = t_1 + \frac{(g_1 - g) \left(G - \frac{g_1 + g}{2} \right)}{AC_0} + \frac{1}{kC_0} \ln \frac{\text{sh}(h_1)}{\text{sh}(h)} \quad (1)$$

где:

$$h = (g - g_0 C) \sqrt{\frac{k}{A^*}}, \quad (2)$$

$$A^* = A\eta^2 \quad (3)$$

$$A = \frac{2}{x+1} 60MS^2 \rho D \quad (4)$$

k – константа скорости реакции, см³/моль/мин.; A и A^* – диффузионные постоянные в газовой фазе и в образце, г² см³/моль/мин.; G – ёмкость стаканчика, выраженная в граммах алмаза; g_0 , g_1 и g – исходная, начальная и текущая масса образца, г; C – массовая доля несгораемого остатка в исходном образце; h_1 и h – начальная и текущая безразмерная высота образца; t_1 и t – начальное и текущее время, мин.; C_0 – концентрация кислорода в воздухе, моль/см³; D – коэффициент диффузии кислорода в воздухе, см²/с; ρ – насыпная масса образца, г/см³; η – пористость образца; x – доля CO₂ в продуктах окисления углерода; $M = 12$ – атомная масса углерода, г/моль. Коэффициент диффузии рассчитывали по уравнению Энскога–Чепмена:

$$D = \frac{BT^{1,5}}{P\sigma_{1,2}^2 \Omega_{1,2}^{(1,1)}} \left(\frac{M_1 + M_2}{2M_1M_2} \right)^{0,5}, \quad (5)$$

используя в нём, вместо теоретического значения $B = 0,002628$, найденное из кинетического эксперимента во внешнедиффузионной области эффективное значение $B = 0,003414$ [8].

Результаты исследования и их обсуждение

Изменение размера алмазных частиц существенно влияет как на температуру начала, так и на весь процесс их окисления. Температуры начала окисления, определенные из данных полученных методом дериватографии, порошков алмаза детонационного синтеза АСУД 99 и статического синтеза АСМ 0,1/0, АСМ 1,0/0 составляют соответственно 450, 480 и 520 °С. Тангенс угла наклона кривой окисления АСУД 99 существенно больше, чем АСМ 0,1/0 (рис. 1), что свидетельствует о большей химической активности АСУД 99 по сравнению с АСМ 0,1/0 и АСМ 1,0/0.

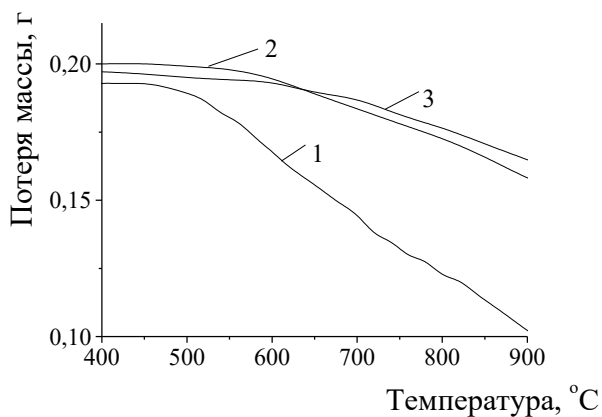


Рис. 1. Зависимости потери массы (TG) от температуры образцов: 1 – АСУД 99; 2 – АСМ 0,1/0; 3 – АСМ 1,0/0

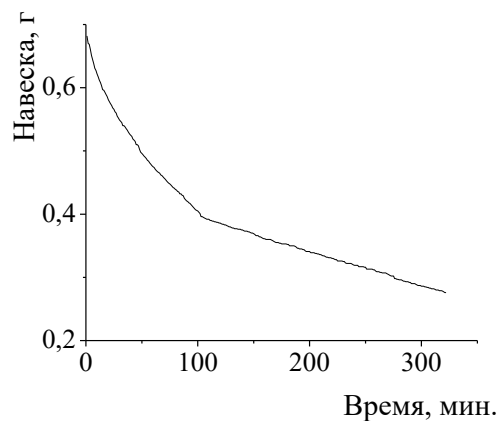


Рис. 2. Кинетическая кривая окисления АСУД 99 при температуре 703 К

Исследования кинетики окисления образцов проводили гравиметрическим методом с применением модели «уголь в цилиндрическом стаканчике» [8].

На кинетических кривых окисления АСУД 99 (типичная кривая представлена на рис. 2) присутствуют две четко выраженные области, соответствующие верхнему и нижнему термическим режимам. Точка перегиба соответствует переходу процесса от верхнего термического режима к нижнему.

В табл. 1 приведены кинетические параметры реакции окисления АСУД 99.

Таблица 1. Кинетические параметры реакции окисления АСУД 99

Параметр	Ед. измерения	Значение
Константа скорости реакции k при T :	713 К	380
	723 К	743
	733 К	1420
Кажущаяся энергия активации, E_A	кДж/моль	287 ± 5
Предэкспоненциальный множитель, k^0	$\text{см}^3/(\text{моль} \cdot \text{мин.})$	$3,9 \cdot 10^{23}$

Кинетические кривые окисления АСМ 1/0 имеют вид гиперболы (рис. 3 а). Изменение массы в ходе реакции окисления не подчиняется линейности. Поэтому для АСМ 1/0 характерно изменение во времени констант скорости реакции его взаимодействия с кислородом воздуха рассчитанных по точкам.

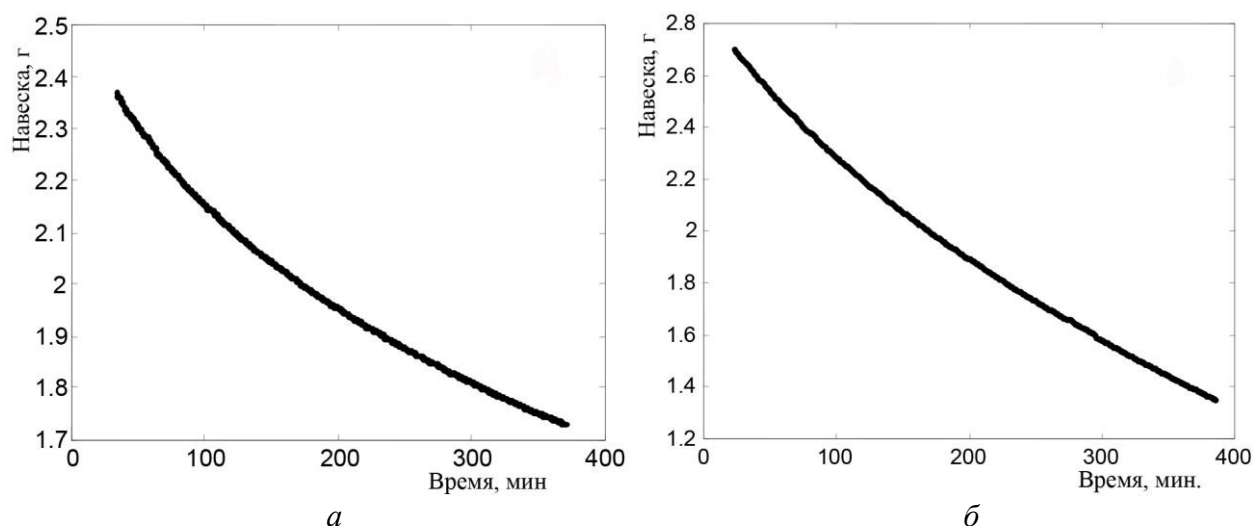


Рис. 3. Кинетические кривые окисления порошков алмаза при 530 °С: а – АСМ 1,00/00; б – АСМ 0,1/00

В связи с тем, что константа скорости – непостоянная величина, была проведена обработка данных по участкам, с разницей масс 0,1 г, от 2,2 до 1,7 г. В табл. 2 приведены значения предэкспоненты и кажущейся энергии активации (E_A) процесса на этих участках. E_A увеличивается вследствие полидисперсности. Сначала выгорают наиболее мелкие частицы. По мере выгорания маленьких частиц их количество уменьшается, и активность образца снижается.

Таблица 2. Кинетические параметры реакции окисления АСМ 1,0/0

Интервал g, г	k^0 , $\text{см}^3/(\text{моль} \cdot \text{мин.})$	E , кДж/моль	ΔE , кДж/моль	$\Delta E/E$
2,3–2,2	$3,06 \cdot 10^9$	93,6	64,9	0,69
2,2–2,1	$2,83 \cdot 10^{11}$	127,8	31,4	0,25
2,1–2,0	$6,70 \cdot 10^{13}$	167,4	14,4	0,09
2,0–1,9	$4,02 \cdot 10^{13}$	166,4	11,1	0,07
1,9–1,8	$5,99 \cdot 10^{13}$	171,0	27,7	0,16
1,8–1,7	$9,33 \cdot 10^{13}$	175,3	65,3	0,37

Увеличение предэкспоненты можно объяснить тем, что окисление – процесс каталитический, поэтому по мере выгорания концентрация примесей на поверхности АСМ 1,0/0 увеличивается. При расчете по участкам значение предэкспоненты составляет $4,11 \cdot 10^{12}$, кажущейся энергии активации – 133 ± 164 кДж/моль.

Кинетические кривые окисления АСМ 0,1/0 (рис. 3 б) носят тот же характер, что и АСМ 1,0/0. Для АСМ 0,1/0 константы скорости реакции его взаимодействия с кислородом воздуха, рассчитанные по точкам, также изменяются во времени. Как и в предыдущем случае, была проведена обработка данных по участкам с разницей масс 0,1 г от 2,2 до 1,8 г. Из таблицы 3, в которой приведены значения предэкспоненты и кажущейся энергии активации процесса окисления АСМ 0,1/0 на этих участках, следует, что E_A взаимодействия алмаза с кислородом воздуха увеличивается. Причем, ее значения практически не отличаются от значений E_A для АСМ 1,0/0. Предэкспоненциальный множитель рассчитанный по участкам кинетической кривой для АСМ 0,1/0 составляет $8,65 \cdot 10^7$. Кажущаяся энергия активации, в целом, на участке 2,2 – 1,8 г – 74 ± 80 кДж/моль.

Таблица 3. Кинетические параметры реакции окисления АСМ 0,1/0

интервал g, г	k^0 , см ³ /(моль·мин.)	E , кДж/моль	ΔE , кДж/моль	$\Delta E/E$
2,2–2,1	$1,12 \cdot 10^{12}$	123,3	139,2	1,13
2,1–2,0	$3,42 \cdot 10^{12}$	131,1	211,5	1,61
2,0–1,9	$2,02 \cdot 10^{13}$	143,5	140,4	0,98
1,9–1,8	$1,42 \cdot 10^{12}$	128,0	162,4	1,27
1,8–1,7	$2,82 \cdot 10^{13}$	147,2	201,0	1,37
1,7–1,8	$1,19 \cdot 10^{11}$	113,2	217,2	1,92

Выводы

Химическая активность наноразмерных порошков алмаза детонационного синтеза значительно больше, чем активность наноразмерных порошков алмаза статического синтеза. Скорость реакции окисления АСУД 99 превышает скорость окисления АСМ 0,1/0 и АСМ 1,0/0 при одинаковых температурах исследований.

Значения предэкспоненциального множителя для реакции окисления АСУД 99 значительно превышают (а именно больше чем на 10 порядков) его значения для АСМ 0,1/0.

Высокая химическая активность АСУД 99 связана с высокой дисперсностью и дефектностью кристаллической решетки, а не с низкой энергией активации взаимодействия алмаза с кислородом воздуха.

Досліджено вплив зернистості та методу синтезу порошків алмазу на кінетику їх окислення. Показано, що зміна маси порошків алмазу статичного синтезу АСМ 0,1/0, АСМ 1,0/0 за реакції окислення не підпорядковується лінійності. Встановлено, що хімічна активність нанорозмірного порошку алмазу детонаційного синтезу значно більша, ніж статичного.

Ключові слова: алмаз, нанорозмірний порошок, детонаційний синтез, статичний синтез, окислення, константа швидкості, уявна енергія активації, передекспоненційний множник.

OXIDATION OF THE POWDER DIAMONDS OF DETONATION AND STATIC METHODS OF SYNTHESIS

We studied the effect of grain and method of synthesis of diamond powders on the kinetics of their oxidation. It is shown that the change in the static weight of the synthesis of diamond powders ACM 0,1/0, ACM 1,0/0 is not subject to the linearity when the oxidation reaction. It was found that the reactivity of nano-sized diamond powder detonation synthesis much more than static.

Key words: *diamond, nano powder, detonation synthesis, static synthesis, oxidation rate constant, the apparent activation energy, pre-exponential factor.*

Литература

1. Сверхтвердые материалы. Получение и применение: Моногр.: в 6т. / Под общ.ред. Н. В.Новикова. – К.: Изд-во ИСМ им. В.Н. Бакуля, ИПЦ "АЛКОН", 2003. – т. 1. Синтез алмаза и подобных материалов / Отв. ред. А. А. Шульженко. – К.: Изд-во ИСМ им. В.Н. Бакуля, ИПЦ "АЛКОН", 2003. – 320 с.
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. – 2004. – Вып. 7. – С. 107 – 110.
3. Термостійкість нанопорошків синтетичного алмазу детонаційного синтезу різних методів вилучення / Г. П. Богатирьова, А. М. Панова, В. Я. Забуга // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения – 2007 – Вып. 10 – С. 333 – 339.
4. Bogatyreva G. P., Marinich M. A., Bazaliy G. A., Panova A. N. Physicochemical properties of different grades of detonation-synthesized nanodiamonds // Труды третьей междунар. конф. «Detonation Nanodiamonds: Technology, Properties and Applications». – С.-Петербург: ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН. – 2008. – С. 137 – 142.
5. Физические свойства алмаза / Н. В. Новиков, Ю. А. Кочержиский, Л. А.Шульман и др. – К.: Наукова думка, 1987. – 188 с.
6. Влияние модифицирования поверхности нанодисперсных алмазов на их термостойкость / Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, В. Я. Забуга // Сверхтвердые материалы. – 2008. – № 5. – С. 26 – 32.
7. Новиков Н. В. Детонационные алмазы в Украине / Н. В. Новиков, Г. П. Богатырева, М. Н.Волошин // Физика твердого тела. – 2004. – т. 46. – № 4. – С. 585–591.
8. Стаціонарні режими каталітичного окислення сажі / В. Я. Забуга, Г. Г. Цапюк, В. Л. Бударін та ін. // Укр. хім. журн. – 2004. – т. 70. – № 3. – С. 32–35.

Поступила 23.05.16