

УДК 544.146.5

Т. О. Шпадківська, О. О. Бочечка, д-р техн. наук, О. М. Куцай, канд. техн. наук

Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, м. Київ

### ЗМІНА ФУНКЦІОНАЛЬНОГО ПОКРИВУ ПОВЕРХНІ ЧАСТИНОК АЛМАЗНОГО НАНОПОРОШКУ АСМ5 0,1/0 ЗА ЙОГО ВЗАЄМОДІЇ З ВОЛЬФРАМОМ ТА ОКСИДОМ ВОЛЬФРАМУ $WO_3$

Наведено результати досліджень методом ІЧ-спектроскопії зразків алмазного нанопорошку статичного синтезу АСМ5 0,1/0 з додаванням та без додавання нанопорошку оксиду  $WO_3$  у вихідному стані, після відпалювання у водні та окиснення на повітрі.

**Ключові слова:** алмаз, оксид вольфраму  $WO_3$ , нанопорошок, ІЧ-спектроскопія.

#### Вступ

В Інституті надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України створено нанокompозит "алмаз – карбід вольфраму" шляхом спікання в умовах високого тиску та високої температури алмазних нанопорошків детонаційного та статичного синтезу з додаванням введених хімічним способом наночастинок вольфраму [1]. У композиті поєднуються високі показники твердості, тріщиностійкості та термостабільності. Для подальшого вдосконалення технології одержання такого нанокompозиту необхідно встановити зміни функціонального покриття поверхні частинок алмазного нанопорошку за його взаємодії з вольфрамовмісними речовинами при приготуванні вихідних сумішей для спікання композиту в умовах високого тиску.

У цій роботі наведено результати такого дослідження.

#### Методика дослідження

Дослідили сім зразків. Зразок 1 являв собою алмазний нанопорошок статичного синтезу АСМ5 0,1/0. За даними виробника, ТОВ НВП «Прецизійні абразиви», основна його фракція – це частинки розміром менше 0,1 мкм. Питома площа поверхні – 81,95 м<sup>2</sup>/г, вміст негорючих домішок – 4,29 % (мас.).

Інші зразки вирізнялись вмістом вольфраму. Їх готували механічним змішуванням порошків алмазу і оксиду вольфраму  $WO_3$  під дією ультразвукового випромінювання. Вміст вольфраму у зразках 2 – 4 становив відповідно 1, 3 і 5 % мас., у розрахунку на метал. Кожний зразок поділили на дві однакові половини. Одні половини не піддавали додатковому обробленню перед ІЧ – дослідженням. Вольфрам у таких зразках перед початком дослідження мав форму  $WO_3$ . Інші половини обробляли воднем за температури 900 °С з метою відновлення вольфраму до металу. При позначенні таких зразків до їх номерів додають літеру “в”. Ці зразки досліджували також за допомогою ІЧ-спектроскопії після окиснення повітрям. Кінетичний експеримент виконували гравіметричним методом в інтервалі температур 825 – 965 К з використанням зразка “вугілля в стаканчику” [2 – 5]. Склад та умови приготування дослідних зразків наведено в таблиці.

Склад та умови приготування дослідних зразків

Номер зразка	Вміст у суміші, %		Відновлення у водні $T = 900$ °С	Температура кінетичного експерименту окиснення на повітрі, °С
	АСМ5 0,1/0	$WO_3$		
1	100	–	–	–
2	99	1	–	620
3	97	3	–	670
4	95	5	–	670
2в	99	1	+	630
3в	97	3	+	670
4в	95	5	+	670

Спектры поглинання алмазних нанопорошків реєстрували за допомогою ІЧ-спектрометра Nicolet 6700.

### Результати дослідження та їх обговорення

ІЧ – спектри дослідних зразків показано на рис. 1 – 3.

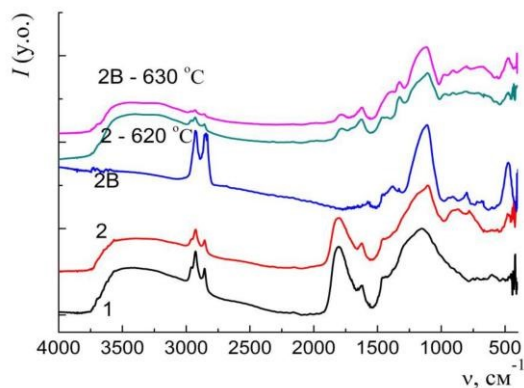


Рис. 1. Спектри поглинання в ІЧ-області алмазних нанопорошків (розшифровку позначень див. у таблиці)

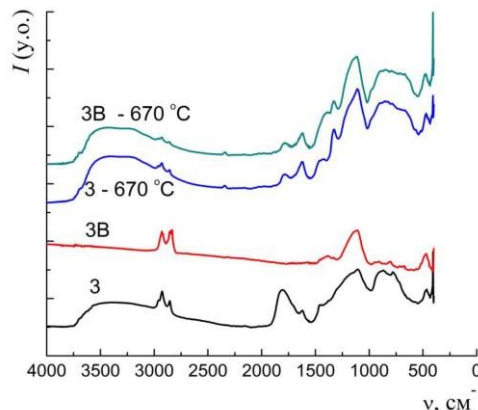


Рис. 2. Спектри поглинання в ІЧ-області дослідних алмазних нанопорошків із вмістом добавок 3%

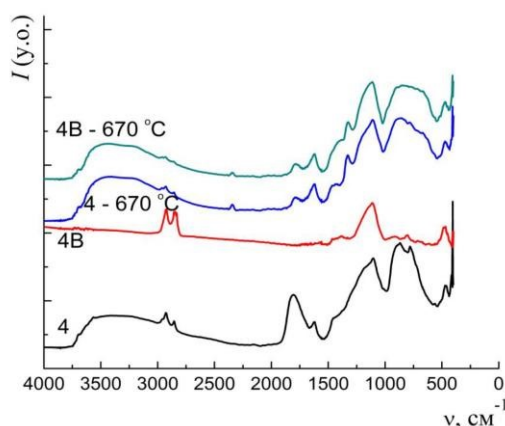


Рис. 3. Спектри поглинання в ІЧ-області дослідних алмазних нанопорошків із вмістом добавок 5%

Як впливає з даних, відмінність зразків 1 і 2 полягає в наявності незначного піку в області  $870\text{--}820\text{ см}^{-1}$ , що може спричинюватися збудженням коливань зв'язку W–O. Зв'язки W–O мають смуги поглинання при  $970\text{--}820\text{ см}^{-1}$ , зв'язки W–C – при  $1067, 1144$  та  $1220\text{ см}^{-1}$  [6; 7].

У зразку 2в також є смуга, що відповідає зв'язку W–O, але її інтенсивність не така значна. Це зумовлено тим, що цей зразок відпалювали у водні, відповідно оксид відновився до металу і зв'язок W–O міститься в залишковій кількості. Натомість у зразку спостерігається смуга в області  $1220\text{ см}^{-1}$ , що відповідає зв'язку W–C. Це означає, що в момент приготування цього зразка на поверхні алмазних частинок утворюються молекули WC, тобто за відновлення воднем утворюється не лише металічний вольфрам, а й карбід вольфраму і, як наслідок, відбувається часткове модифікування вольфрамом активних центрів.

На ІЧ – спектрах у зразках 1 і 2 спостерігаються дві вузькі смуги поглинання, що інтерпретуються однозначно. Смуга з максимумом  $1640\text{ см}^{-1}$  відповідає деформаційним коливанням гідроксильних груп, смуга  $1760\text{ см}^{-1}$  – коливанням карбонільних груп. Зазначені смуги однакової інтенсивності, а це означає, що додавання добавки  $\text{WO}_3$  на поверхневі групи ( $-\text{OH}$ ,  $=\text{C}=\text{O}$ ) не впливає. Водночас у спектрі зразка 2в смуги  $1760\text{ см}^{-1}$  немає, а смуга  $1640\text{ см}^{-1}$  значно менш інтенсивна. Отже,

відпалювання у водні змінює функціональний покрив зазначених зразків. Крім того, лише в ІЧ-спектрі зразка 2в немає широкої смуги поглинання  $3700\text{--}3000\text{ см}^{-1}$ , що відповідає валентним коливанням зв'язку О–Н. Після кінетичного експерименту ці смуги відновлюються. Це означає, що відпалювання у водні позбавляє від карбонільних груп назавжди та гідроксилвмісних груп на деякий час. Смуга  $2830\text{ см}^{-1}$  у зразках 1, 2, 2в, що зникає в зразках після окиснення на повітрі, відповідає валентним коливанням групи С–Н.

Широка смуга  $1250\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ , що спостерігається на спектрах усіх дослідних зразків, може бути пов'язана як з поглинанням низки домішкових азотних центрів в алмазі, так і коливанням групи  $\equiv\text{C} - \text{O} - \text{C}\equiv$  і т.д. [8].

Для того щоб повністю позбавитись гідроксильних груп, потрібно здійснити термообробку у вакуумі [9; 10]. Іншими словами, хімічної модифікації, що розглянута в цій роботі, у поєднанні з термообробкою у водні недостатньо. Видалення поверхневих груп з алмазного нанопорошку при підготованні до спікання має велике значення, оскільки виключає графітизацію порошку при спіканні за температури понад  $1550\text{ }^\circ\text{C}$  і тиску  $8\text{ ГПа}$ , що додає міцності та твердості отриманим полікристалам [9].

Після кінетичного експерименту ІЧ-спектри зразків 2 і 2в майже однакові, отже, функціональний покрив після окиснення на повітрі цих зразків так само однаковий.

ІЧ-спектри, що відповідають зразкам після кінетичного експерименту (зразок 2–  $620\text{ }^\circ\text{C}$ , зразок №2в– $630\text{ }^\circ\text{C}$ ), характеризуються смугою поглинання  $1220\text{ см}^{-1}$ , набагато інтенсивнішою ніж зразка 2в, що відповідає, як зазначалось, зв'язку W–C (див. рис. 1).

Вплив вольфраму зумовлений хімічним модифікуванням активних центрів на поверхні алмазу і, отже, зниженням їх активності в реакції з киснем. Модифікуються активні центри оксидами вольфраму. У зразку 2в вольфрам переходить у форму оксиду в момент окиснення. У результаті модифікування вольфрамом на активних центрах утворюються зв'язки W–C і як доказ цього у зразках 2в– $630\text{ }^\circ\text{C}$  і 2– $620\text{ }^\circ\text{C}$  на ІЧ-спектрах спостерігається відповідний пік.

На рис. 2 і рис. 3, де зображено спектри зразків із вмістом добавок 3 і 5%, зазначене підтверджується наявністю таких самих смуг поглинання. ІЧ-спектри зразків з добавками W 3% дуже схожі на спектри з добавками W 5% і ті, що раніше розглянули з добавками W 1%. Це відповідає наявності аналогічних поверхневих груп. Крім того, смуги поглинання як при 3 і 5%, так і при 1% вольфраму однакової інтенсивності. Єдина відмінність полягає в тому, що смуги  $970\text{--}750\text{ см}^{-1}$  на рис.1 виразніші, ніж на рис. 2 і рис. 3, де в цьому діапазоні спостерігається лише широка смуга поглинання, в якій важко виокремити піки.

### Висновки

Термічна обробка алмазних нанопорошків у середовищі водню в поєднанні з модифікацією вольфрамом зумовлює:

1) утворення вольфрамвмісних центрів на поверхні алмазу, що впливають на кінетику окиснення на повітрі, знижуючи швидкість окиснення, тобто інгібуюча дія вольфраму зумовлена хімічним модифікуванням активних центрів на поверхні алмазу і, отже, зменшенням їх активності в реакції з киснем;

2) видалення карбонільних поверхневих груп і значне зменшення гідроксильних груп, що має суттєве значення для спікання порошків.

*Представлены результаты исследований методом ИК- спектроскопии образцов алмазного нанопорошка статического синтеза АСМ5 0,1 / 0 с добавлением и без добавления нанопорошка оксида  $\text{WO}_3$  в исходном состоянии, после отжига в водороде и окисления на воздухе.*

**Ключевые слова:** алмаз, оксид вольфрама  $\text{WO}_3$ , нанопорошок, ИК- спектроскопия .

*The samples of the original diamond static nanopowder ASM5 0.1/0 and with additives of oxide WO<sub>3</sub> nanopowder in the initial state, after annealing in hydrogen and air oxidation was investigated by the method of FTIR spectroscopy.*

**Key words:** diamond, tungsten oxide WO<sub>3</sub>, nanopowder, infrared spectroscopy

### Література

1. Пат. на винахід № 93803 Україна, М.кл. <sup>6</sup> МПК, В24D 3/02, В22F 3/14. Спосіб отримання алмазного композиційного матеріалу / М. В. Новіков, О. О. Бочечка, С. М. Назарчук, В. С. Гаврилова, Г. С. Олейник, Л. О. Романко, І. А. Свешніков, С. Д. Заболотний. – Опубл. 10.03.11; Бюл. № 5.
2. Забуга В. Я., Цапюк Г. Г., Даценко Д. Ф., Долинская Л.П. Кинетика низкотемпературного окисления угля для модели “уголь в стаканчике”// Химия твердого топлива. – 1983. – № 4. – С. 48–51.
3. Забуга В. Я., Даценко Д. Ф., Цапюк Г. Г. и др. Гравиметрический метод исследования окисления угля// Химия твердого топлива. – 1983. – № 5. – С. 41–44.
4. Забуга В. Я., Цапюк Г.Г., Бударин В.Л., Яцимирський В. К. Макрокинетика окиснення сажі // Укр. хім. журн., – 2003. – **69**. – №9. – С. 22–26.
5. Забуга В. Я., Цапюк Г. Г., Яцимирський В.К. Кінетика окиснення вуглецевих матеріалів // Фізико-хімія конденсованих систем і міжфазних границь. – К.: КНУ ім. Тараса Шевченка, 2003. – С. 18–22.
6. Vesselin Dimitrov, Michail Arnaudov, Yanko Dimitriev IR-spectral study of the effect of WO<sub>3</sub> on the structure of tellurite glasses // Monatshefte für Chemie. –Chemical Monthly, August/September 1984. – V. 115. – Is. 8-9. – P. 987-991.
7. P. Hoffmanna, H. Galindo, G. Zambrano et al. FTIR studies of tungsten carbide in bulk material and thin film samples // Mater. Charact. .. – V. 50. – Is. 4–5. – 2003. – P. 255–259.
8. Кулакова И. И., Губаревич Т. М., Долматов В. Ю., Руденко Л.П. Химические свойства ультрадисперсных детонационных алмазов // Сверхтвердые матер. – 2000. – №1. – С. 46–53.
9. Шульженко А. А., Бочечка А.А., Романко Л. А. и др. Особенности спекания нанометричных алмазных порошков, термообработанных в вакууме // Сверхтвердые матер. – 2000. – №6. – С. 50–56.
10. Бочечка А. А., Гаврилова В. С., Куцай А. М., Ткач В.Н. и др. Влияние термической, химической и вакуумной обработок на состояние поверхности и примесный состав алмазных нанопорошков детонационного и статического синтеза // Сверхтвердые матер. – 2004. – №5. – С. 26–33.

Поступила 09.06.15

УДК 577.12-022.53:539.211:615.2

**И. В. Шугалей<sup>1</sup>**, д-р хим. наук, **А. С. Боровикова<sup>1</sup>**;  
**А. П. Возняковский<sup>2</sup>**, **М.А. Илюшин<sup>1</sup>** доктора химических наук

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский Государственный технологический институт (Технический университет),  
Россия

<sup>2</sup>ФГУП «НИИСК», г. Санкт-Петербург, Россия

## ОЦЕНКА АНТИОКСИДАНТНОЙ АКТИВНОСТИ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ НА ОРГАНИЗМЕННОМ УРОВНЕ

*Показано, что детонационные наноалмазы (ДНА) проявляют антиоксидантную активность in vivo. При пероральном введении лабораторным животным ДНА снижают уровень перекисного окисления белков в эритроцитах, ингибируют липопероксидацию и перекисное окисление белков в*