

# Получение, структура, свойства

УДК 544.31:621.921.34:661.878

**В. Я. Забуга, Г. Г. Цапюк, Т. О. Шпадківська\*,  
О. О. Бочечка\*\*** (м. Київ)

\**tetiana.sh@ukr.net*

\*\**bochekha@ism.kiev.ua*

## Термодинамічний аспект механізму окиснення алмазу в присутності вольфраму

*Проаналізовано термодинаміку реакцій, можливих в системі карбон–вольфрам–кисень в умовах проведення кінетичних експериментів по окисненню алмазу киснем повітря в присутності вольфраму. Запропоновано кінетичну схему процесу, складеного з реакцій, зміни енергії Гіббса в яких найбільші за величиною та від'ємні за знаком. Схема задовільно пояснює факт зменшення швидкості окиснення алмазу модифікуванням його активних центрів вольфрамом. При малому вмісті вольфраму сповільнення реакції відбувається за механізмом "інгібування", при великому – за механізмом "від'ємного каталізу".*

**Ключові слова:** термодинамічні розрахунки, кінетика окиснення, алмаз, вольфрам, триоксид вольфраму, нанопорошок.

### ВСТУП

Дослідженнями кінетики окиснення наноалмазу з добавкою вольфраму встановлено, що вольфрам зменшує швидкість реакції алмазу з киснем повітря, підвищуючи тим самим термостабільність алмазного інструменту [1]. Хімія можливих реакцій в системі карбон–вольфрам–кисень досить складна, що затруднює з'ясування механізму інгібуючої дії вольфраму. Для вивчення механізмів хімічних реакцій взагалі, а гетерогенних особливо, не достатньо лише кінетичних даних, для цього в якості допоміжної використовується будь-яка інформація про систему в цілому і про компоненти, що її складають. Інформація про термодинамічні властивості компонентів, яка надійно визначає принципову можливість тих чи інших реакцій, також може бути використана при тестуванні кінетичних моделей.

Автори враховували можливість існування в складі системи карбон–вольфрам–кисень 15-ти сполук:  $C_{(алмаз)}$ ,  $O_2$ ,  $W$ ,  $O$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $WO_{(газ)}$ ,  $WO_{2(кристал)}$ ,  $WO_{2(газ)}$ ,  $WO_{3(кристал)}$ ,  $WO_{3(газ)}$ ,  $W_2O_6(газ)$ ,  $W_3O_9(газ)$ ,  $W_4O_{12(газ)}$ ,  $W_5O_{15(газ)}$ . Ці сполуки взаємодіють між собою в елементарних хімічних актах

або стадіях процесу. Здійснюючи алгебраїчні дії з хімічними рівняннями стадій після домноження їх на певні коефіцієнти, можна одержати безліч хімічних рівнянь, які можуть розглядатися як складні стадії або “макростадії” процесу і за якими можливо розрахувати термодинамічні характеристики переходу від одних сполук до інших. “Макростадії” з додатними значеннями зміни енергії Гіббса неможливі і, навпаки, найбільш ймовірними можна вважати реакції з великими від’ємними значеннями  $\Delta G_T^P$ .

Розрахунок зміни енергії Гіббса при протіканні хімічних реакцій проводили у відповідності з методикою, яка викладена в [2]. Необхідні для розрахунків термодинамічні дані для більшості сполук в системі карбон–вольфрам–кисень взято з довідника [3], для карбідів вольфраму WC і W<sub>2</sub>C, – з [4], для алмазу – з [5].

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Кінетику окиснення наноалмазу з добавкою вольфраму досліджували гравіметричним методом з використанням зразка “алмаз в стаканчику” [6]. Термодинамічну можливість перебігу тієї чи іншої реакції в реальних умовах знаходили з урахуванням хімічного складу газової фази і парціальних тисків її компонентів. При окисненні алмазу з добавкою вольфраму киснем повітря обов’язковими компонентами газу є азот N<sub>2</sub>, кисень O<sub>2</sub>, оксиди вуглецю CO і CO<sub>2</sub>, а також, можливо, в незначних кількостях, атомарний кисень O і газоподібні оксиди вольфраму. Концентрація газів в зразку змінюється в напрямку, перпендикулярному до дна стаканчика. Розраховано  $\Delta G_T^P$  можливих реакцій для крайніх значень концентрації газів, які мають місце на зовнішній поверхні зразка і на дні стаканчика. В першому випадку концентрація кисню виражається формулою [6]

$$C_{O_2(\text{поверхня})} = \frac{\frac{A}{G-g}}{\frac{A}{G-g} + \sqrt{kA} \operatorname{th}(h)} C_{O_2}, \quad (1)$$

в другому – формулою

$$C_{O_2(\text{дно})} = \frac{C_{O_2(\text{поверхня})}}{\operatorname{ch}(h)}, \quad (2)$$

де  $h = (g - g_0 C) \sqrt{\frac{k}{A^*}}$ ,  $k$  – константа швидкості реакції;  $g_0$  і  $g$  – початкова і поточна маси зразка,  $C$  – вагова частка вольфраму в зразку,  $G$ ,  $A$  і  $A^*$  – незалежні від хімічної активності зразка константи;  $C_{O_2}$  – концентрація кисню в газі.

Розрахунки проводили з використанням констант швидкості, визначених в кінетичних експериментах по окисненню алмазу з добавками вольфраму і екстрапольованих з допомогою рівняння Арреніуса на температури 800 і 1000 К, які є крайніми для температурного інтервалу кінетичних досліджень. Завантаження стаканчика вважалося повним, тобто  $g = g_0$ .

Експериментальні дані показують, що парціальний тиск кисню на зовнішній поверхні зразка приблизно дорівнює його вмісту в повітрі, тобто

$p_{\text{O}_2(\text{поверхня})} \approx 2,1 \cdot 10^4$  Па при всіх температурах. На дні стаканчика концентрація кисню менша, її величина залежить від хімічної активності зразка і від температури кінетичного експерименту. Середнє значення для всіх досліджених зразків при 800 К дорівнює  $p_{\text{O}_2(\text{дно})} = (1,74 \pm 0,24) \cdot 10^4$  Па, при 1000 К –  $p_{\text{O}_2(\text{дно})} = (0,56 \pm 0,38) \cdot 10^4$  Па.

Сумарну концентрацію оксидів вуглецю на зовнішній поверхні зразка визначали співставленням швидкості реакції зі швидкістю потоку газу, що омиває стаканчик. Оцінювання співвідношення між  $\text{CO}_2$  і  $\text{CO}$  здійснювали опосередковано з використанням як літературних, так і отриманих авторами раніше даних. Якщо при окисненні вуглецевого матеріалу первинні оксиди утворюються в рівних кількостях [7], то на виході зі зразка через перебіг вторинних реакцій  $\text{CO}$  з киснем переважає  $\text{CO}_2$ . Раніше авторами було встановлено, що частка  $\text{CO}_2$  в суміші оксидів на виході з реактора до 870 К приблизно лінійно зростає з температурою у відповідності з рівнянням  $x = 0,00289T - 1,511$ , що при 800 К становить  $x = 0,80$ . Зроблені таким чином оцінки при 800 К в середньому становлять  $p_{\text{CO}_2(\text{поверхня})} = (5,5 \pm 3,7)$  Па,  $p_{\text{CO}(\text{поверхня})} = (1,38 \pm 0,92)$  Па. При більш високих температурах в продуктах практично міститься лише  $\text{CO}_2$ . Тому в термодинамічних розрахунках при 1000 К приймали  $p_{\text{CO}} \approx 0$ . Середнє значення  $p_{\text{CO}_2(\text{поверхня})} = (4,5 \pm 1,9) \cdot 10$  Па.

Далі приймали, що на дні стаканчика оксиди вуглецю знаходяться в такому ж співвідношенні, в якому і утворюються, тобто в рівних кількостях. Тоді, згідно з рівнянням  $2\text{C} + 1,5\text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{CO}$  і формулою (2), одержимо

$$C_{\text{CO}(\text{дно})} = C_{\text{CO}_2(\text{дно})} = \frac{2 \operatorname{ch}(h) - 1}{3 \operatorname{ch}(h)} C_0. \quad (3)$$

Середнє значення концентрації кожного з оксидів на дні стаканчика при 800 К виявилось рівним  $(0,237 \pm 0,16) \cdot 10^4$  Па, при 1000 К –  $(1,04 \pm 0,22) \cdot 10^4$  Па.

### ТЕРМОДИНАМІЧНІ РОЗРАХУНКИ

В табл. 1 наведено  $\Delta G_f^p$  деяких реакцій при фактичних концентраціях газів на дні стаканчика і на зовнішній поверхні зразка. Як видно, найбільш термодинамічно вигідними є реакції будь-яких сполук з киснем. Серед цих реакцій з найбільшою зміною енергії Гіббса протікає реакція окиснення металічного вольфраму. Тому можна припустити, що в умовах окиснення алмазу з добавкою вольфраму останній не може існувати в формі металу незалежно від того, в якій формі він був введений в зразок, незважаючи на те, що при окисненні карбідів утворення металічного вольфраму термодинамічно можливе (див. табл. 1, реакції 16–19). Окиснення карбідів вольфраму киснем є термодинамічно вигідною реакцією, майже такою ж мірою, як і окиснення алмазу і металічного вольфраму в усьому інтервалі температур від 800 до 1000 К і в усьому об'ємі зразка від зовнішньої його поверхні до дна стаканчика. Із оксидів в присутності кисню більш ймовірним є утворення  $\text{WO}_3$ , ніж  $\text{WO}_2$ , тоді як за відсутності кисню і при наявності алмазу або металічного вольфраму, навпаки, термодинамічно вигіднішим є утворення оксиду  $\text{WO}_2$  (див. табл. 1, реакції 21–23).

До реакцій з високим термодинамічним потенціалом належать реакції оксидів вольфраму з алмазом з утворенням карбідів вольфраму і оксидів вуглецю. При цьому найбільшими за абсолютними значеннями  $\Delta G_f^p$  відзначають

ся реакції, в яких реагентом є  $WO_3$ , а не  $WO_2$ , а продуктами є  $WC$ , а не  $W_2C$ , і  $CO_2$ , а не  $CO$ . Але той факт, що обидва оксиди вольфраму можуть реагувати з алмазом з утворенням карбідів ( $WC$  і  $W_2C$ ) в усьому температурному інтервалі 800–1000 К і в усьому об'ємі зразка, є особливо важливим для пояснення інгібуючої дії вольфраму на процес окиснення алмазу.

**Таблиця 1. Зміна енергії Гіббса в деяких реакціях при фактичних парціальних тисках газів на поверхні зразка і на дні стаканчика**

№	Реакція	$\Delta G_T^p$ , кДж/моль при температурі $T$ , К			
		800		1000	
		Поверхня зразка	Дно стаканчика	Поверхня зразка	Дно стаканчика
1	$C_{(алмаз)} + 0,5O_2 = CO$	-258,3	-209,6	$-\infty$	-212,4
2	$C_{(алмаз)} + O_2 = CO_2$	-457,0	-416,9	-453,3	-395,5
3	$CO + 0,5O_2 = CO_2$	-198,7	-207,3	$\infty$	-183,0
4	$WO_{3(кристал)} + 4C_{(алмаз)} = WC + 3CO$	-193,4	-49,2	$-\infty$	-126,7
5	$WO_{3(кристал)} + 2,5C_{(алмаз)} = WC + 1,5CO_2$	-104,0	-45,8	-151,0	-82,6
6	$WC + 2O_2 = WO_{3(кристал)} + CO$	-839,7	-789,1	$-\infty$	-759,3
7	$WC + 2,5O_2 = WO_{3(кристал)} + CO_2$	-1038,4	-996,3	-982,3	-906,1
8	$WO_{3(кристал)} + 3,5C_{(алмаз)} = 0,5W_2C + 3CO$	-164,3	-20,1	$-\infty$	-98,8
9	$WO_{3(кристал)} + 2C_{(алмаз)} = 0,5W_2C + 1,5CO_2$	-74,9	-16,6	-123,1	-54,7
10	$WO_{2(кристал)} + 3C_{(алмаз)} = WC + 2CO$	-127,3	-31,2	$-\infty$	-85,9
11	$WO_{2(кристал)} + 2C_{(алмаз)} = WC + CO_2$	-67,7	-28,9	-102,1	-56,5
12	$WO_{2(кристал)} + 2,5C_{(алмаз)} = 0,5W_2C + 2CO$	-98,2	-2,1	$-\infty$	-58,0
13	$WO_{2(кристал)} + 1,5C_{(алмаз)} = 0,5W_2C + CO_2$	-38,6	0,2	-76,5	-28,6
14	$W + O_2 = WO_{2(кристал)}$	-430,6	-429,3	-392,9	-380,7
15	$W + 1,5O_2 = WO_{3(кристал)}$	-622,8	-620,8	-570,7	-552,3
16	$WC + 0,5O_2 = W + CO$	-216,9	-168,2	$-\infty$	-170,7
17	$WC + O_2 = W + CO_2$	-415,6	-375,5	-411,6	-353,8
18	$W_2C + 0,5O_2 = 2W + CO$	-23,9	-185,2	$-\infty$	-184,8
19	$W_2C + O_2 = 2W + CO_2$	-432,6	-392,5	-425,6	-367,8
20	$WO_{2(кристал)} + 0,5O_2 = WO_{3(кристал)}$	-192,2	-191,6	-177,8	-171,6
21	$2WO_3 + W = 3WO_2$	-46,184		-37,407	
22	$WO_{3(кристал)} + C_{(алмаз)} = WO_{2(кристал)} + CO$	-66,1	-18,0	$-\infty$	-40,8
23	$WO_{3(кристал)} + 0,5C_{(алмаз)} = WO_{2(кристал)} + 0,5CO_2$	-36,3	-16,9	-48,9	-26,1
24	$C_{(алмаз)} + O_2 = CO + O$	-190,4	-141,1	$-\infty$	-184,6

При окисненні як  $WC$ , так і  $W_2C$ , найбільшим термодинамічним потенціалом відзначаються реакції, продуктами яких є  $WO_3$  і  $CO_2$ , найменшим – в результаті яких утворюються  $WO_2$  і  $CO$ . Інші окисники – оксиди вуглецю і оксиди вольфраму – не здатні окиснювати карбіди. Винятком є лише реакції, де серед продуктів є оксид  $CO$  і лише в деякій області зразка, що прилягає до його зовнішньої поверхні, через безмежно малу концентрацію  $CO$  на виході із зразка.

Кристалічний  $WO_3$  відновлюється до кристалічного  $WO_2$  алмазом і оксидом вуглецю  $CO$ . При 1000 К алмаз може відновлювати оксиди до металічного вольфраму по всьому об'єму зразка, також і при 800 К, але лише на певній відстані від його зовнішньої поверхні.

Оцінити концентрацію атомарного кисню всередині зразка в процесі його окиснення важко. З найменшими значеннями  $\Delta G_T^p$  атомарний кисень утворюється в реакції молекулярного кисню з алмазом при одночасному утворенні оксиду вуглецю  $CO$ . Ймовірність реакції 24 (див. табл. 1) зростає з температурою і при 1000 К вона термодинамічно можлива навіть в стандартних умовах, а при фактичних концентраціях  $O_2$  і  $CO$ , завдяки малій концентрації останнього, – в усьому температурному інтервалі (навіть за стандартного тиску атомарного кисню (1 атм)) і в усьому об'ємі зразка (навіть на дні стаканчика, де концентрація  $CO$  максимальна, а  $O_2$  – мінімальна). Звичайно, в умовах окиснення зразка концентрація атомарного кисню не може бути значною через його високу хімічну активність, через що він після утворення миттєво взаємодіє з будь-яким відновником. Проте, враховуючи великий термодинамічний потенціал його утворення в реакції 24 (див. табл. 1), не можна виключати значної ролі атомарного кисню в механізмі реакції окиснення алмазу.

Парціальні тиски оксидів вольфраму  $W_nO_{3n}$  та  $WO_2$  всередині зразка під час його окиснення також не відомі. Якщо припустити, що вони рівноважні по відношенню до кристалічних форм, то їх можна розрахувати за рівнянням

$$n\Delta G_T^0(WO_{3(\text{кристал})}) = \Delta G_T^0(W_nO_{3n(\text{газ})}) + RT \ln p_{W_nO_{3n}} \quad (4)$$

або

$$\Delta G_T^0(WO_{2(\text{кристал})}) = \Delta G_T^0(WO_{2(\text{газ})}) + RT \ln p_{WO_2} \quad (5)$$

Результати розрахунків наведено в табл. 2.

**Таблиця 2. Рівноважний тиск газоподібних оксидів вольфраму**

Оксид	$p$ , Па при температурі $T$ , К		
	298,15	800	1000
$WO_3$	$1,4 \cdot 10^{-76}$	$1,4 \cdot 10^{-19}$	$6,3 \cdot 10^{-13}$
$W_2O_6$	$2,4 \cdot 10^{-66}$	$7,3 \cdot 10^{-15}$	$7,0 \cdot 10^{-9}$
$W_3O_9$	$6,6 \cdot 10^{-71}$	$3,2 \cdot 10^{-15}$	$9,2 \cdot 10^{-9}$
$W_4O_{12}$	$2,0 \cdot 10^{-76}$	$9,9 \cdot 10^{-17}$	$8,2 \cdot 10^{-10}$
$W_5O_{15}$	$2,6 \cdot 10^{-94}$	$7,1 \cdot 10^{-23}$	$1,4 \cdot 10^{-14}$
$WO_2$	$2,6 \cdot 10^{-92}$	$8,1 \cdot 10^{-25}$	$6,6 \cdot 10^{-17}$

### ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕХАНІЗМУ РЕАКЦІЇ З ПОЗИЦІЙ ТЕРМОДИНАМІКИ

За умови встановлення рівноваги всередині зразка між газоподібними і кристалічними формами оксидів зміна енергії Гіббса реакції за участю кристалічного  $WO_3$  чи будь-якого з газоподібних  $W_nO_{3n}$  однакова, що впливає з рівняння (4). Так само однаковою є  $\Delta G_T^p$  реакцій за участю як кристалічного,

так і газоподібного  $WO_2$  з рівноважним тиском. В реакціях, де газоподібний оксид є серед продуктів, зменшення його тиску порівняно з рівноважним призводить до збільшення термодинамічного потенціалу реакції і навпаки, при наявності оксиду серед реагентів потенціал реакції зменшується. В реальних умовах в процесі окиснення зразка концентрації газоподібних оксидів вольфраму можуть не досягати рівноважних значень, а це спричинятиме зменшення термодинамічного потенціалу реакції. Але результати розрахунків, наведені в табл. 3, показують, що при фактичних парціальних тисках оксидів вуглецю на дні стаканчика реакції алмазу з газоподібними оксидами вольфраму стають можливими при дуже малих їх концентраціях.

**Таблиця 3. Тиск газів  $W_nO_{3n}$  та  $WO_2$ , при яких  $\Delta G_f^P$  в реакціях дорівнює нулю, та частка від значення тиску, за якого встановлюється рівновага між твердою та газовою фазою оксиду**

№	Реакція	Параметри рівняння $p_{W_nO_{3n}} = \alpha p_{W_nO_{3n}}$ (рівноважний) при температурі $T$ , К			
		800		1000	
		$\alpha$	$p_{W_nO_{3n}}$ , Па	$\alpha$	$p_{W_nO_{3n}}$ , Па
1	$WO_{3(газ)} + C_{(алмаз)} = WO_{2(кристал)} + CO$	0,067	$9,1 \cdot 10^{-21}$	0,00745	$4,7 \cdot 10^{-15}$
2	$WO_{3(газ)} + CO = WO_{2(кристал)} + CO_2$	0,094	$1,3 \cdot 10^{-20}$	0,254	$1,6 \cdot 10^{-13}$
3	$WO_{3(газ)} + 0,5C_{(алмаз)} = WO_{2(кристал)} + 0,5CO_2$	0,079	$1,1 \cdot 10^{-20}$	0,043	$2,7 \cdot 10^{-14}$
4	$WO_{3(газ)} + 3C_{(алмаз)} = WC + CO + CO_2$	$3,5 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-23}$	$1,3 \cdot 10^{-6}$	$8,3 \cdot 10^{-19}$
5	$WO_{3(газ)} + 2,5C_{(алмаз)} = 0,5W_2C + CO + CO_2$	0,069	$9,4 \cdot 10^{-21}$	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-16}$
6	$WO_{2(газ)} + 2C_{(алмаз)} = WC + CO_2$	0,013	$1,1 \cdot 10^{-26}$	0,0011	$7,5 \cdot 10^{-20}$
7	$WO_{2(газ)} + 1,5C_{(алмаз)} = 0,5W_2C + CO_2$	1,037	$8,4 \cdot 10^{-25}$	0,032	$2,1 \cdot 10^{-18}$
8	$W_2O_{6(газ)} + 6C_{(алмаз)} = 2WC + 2CO + 2CO_2$	$7,4 \cdot 10^{-7}$	$5,5 \cdot 10^{-21}$	$7 \cdot 10^{-11}$	$4,8 \cdot 10^{-19}$
9	$W_2O_{6(газ)} + 5C_{(алмаз)} = W_2C + 2CO + 2CO_2$	$1,4 \cdot 10^{-9}$	$9,8 \cdot 10^{-24}$	$2 \cdot 10^{-15}$	$1,6 \cdot 10^{-23}$
10	$W_3O_{9(газ)} + 9C_{(алмаз)} = 3WC + 3CO + 3CO_2$	$6 \cdot 10^{-10}$	$2,0 \cdot 10^{-24}$	$6 \cdot 10^{-16}$	$5,2 \cdot 10^{-24}$
11	$W_3O_{9(газ)} + 7,5C_{(алмаз)} = 1,5W_2C + 3CO + 3CO_2$	$9 \cdot 10^{-18}$	$2,9 \cdot 10^{-32}$	$7 \cdot 10^{-27}$	$6,5 \cdot 10^{-35}$

Отже, результати розрахунків, представлених в табл. 3, засвідчують, що в реальних умовах окиснення алмазу з добавкою вольфраму термодинаміка не забороняє оксидам вольфраму практично при будь-якій їх концентрації (до майже нульової) реагувати з алмазом з утворенням карбідів вольфраму. При віддаленні від дна стаканчика граничні концентрації оксидів вольфраму зменшуються і біля зовнішньої поверхні зразка стають практично нульовими. Зменшуються граничні концентрації і при зростанні  $n$  у формулі оксидів  $W_nO_{3n}$ .

Із термодинамічної точки зору найбільш ймовірними повинні бути реакції з найбільшими за величиною від'ємними  $\Delta G_f^P$ . Виходячи з цього критерію, можна запропонувати такий найпростіший фрагмент стадійного механізму процесу окиснення алмазу в присутності вольфраму, схема якого представлена в табл. 4.

В схемі враховано, що при малих домішках вольфраму його вплив може розповсюджуватись на процес окиснення не всіх поверхневих атомів алмазу. Окиснення атомів карбону, які не зазнали впливу вольфраму, відбувається шляхом реалізації реакцій 1–3 (див. табл. 4). Схема враховує більшу доступність активних центрів алмазу для газоподібних оксидів вольфраму порівняно з кристалічними. В схемі представлений лише оксид вольфраму  $WO_{3(\text{газ})}$ , який є найпростішим в групі оксидів  $W_nO_{3n}$  і термодинамічно більш стабільним в присутності кисню, ніж  $WO_{2(\text{газ})}$ . Із двох відомих карбідів вольфраму в схемі представлений лише WC через те, що він термодинамічно більш стабільний, ніж  $W_2C$ . Схема, в узгодженні з експериментальними даними, передбачає можливість утворення двох продуктів окиснення алмазу –  $CO_2$  і CO. Всі макростадії схеми характеризуються найбільшими за величиною від’ємними  $\Delta G_T^p$  порівняно з іншими можливими в системі  $C_{(\text{алмаз})}-W-O$  реакціями.

**Таблиця 4. Схема стадійного механізму процесу окиснення алмазу в присутності вольфраму**

№	Реакція	Маршрути							
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
1	$C_{(\text{алмаз})} + O_2 = CO_2$	1	0	0	0	0	0	0	0
2	$C_{(\text{алмаз})} + 0,5O_2 = CO$	0	1	0	0	0	0	1	0
3	$CO + 0,5O_2 = CO_2$	0	1	0	0	4	3	0	1
4	$WO_{3(\text{газ})} + 4C_{(\text{алмаз})} = WC + 3CO$	0	0	0	1	1	1	0	0
5	$WO_{3(\text{газ})} + 2,5C_{(\text{алмаз})} = WC + 1,5CO_2$	0	0	1	0	0	0	0	1
6	$WC + 2O_2 = WO_{3(\text{газ})} + CO$	0	0	0	1	1	0	0	1
7	$WC + 2,5O_2 = WO_{3(\text{газ})} + CO_2$	0	0	1	0	0	1	0	0

Схема багатомаршрутна. Представлені в схемі маршрути обрані довільно, їх кількість може бути продовжена до безмежності шляхом лінійних алгебраїчних операцій зі стехіометричними числами стадій. Підсумкове рівняння маршрутів I–III, V, VI і VIII –  $C_{(\text{алмаз})} + O_2 = CO_2$ , маршрутів IV і VII –  $C_{(\text{алмаз})} + 0,5O_2 = CO$ , отже незалежних реакцій лише дві. Кількість незалежних маршрутів – шість, оскільки стадій – сім, проміжних сполук – дві,  $WO_3$  і WC, але незалежних – одна, бо існує зв’язок:  $n(WO_3) + n(WC) = n_0(WO_3)$ . І справді, між маршрутами існують два лінійних зв’язки: VIII = III + V – VI і IV = V + 4(VII – II).

Розглянута схема окиснення алмазу в присутності вольфраму є гранично спрощеною, бо не включає багатьох можливих стадій і проміжних сполук. Так, наприклад, якщо врахувати участь в механізмі  $W_2C$  і  $WO_2$ , то кількість незалежних маршрутів зросте до 16-ти. Але при цьому ще залишаються не врахованими процеси за участю поліоксидів  $W_nO_{3n}$ , атомарного кисню, не розшифрованими залишаються механізми макростадій, кожна з яких насправді є складною реакцією, реалізованою у вигляді певної сукупності елементарних хімічних актів.

#### ВИСНОВКИ

Згідно запропонованої стехіометричної схеми реакція окиснення алмазу в присутності вольфраму сповільнюється в результаті хімічної взаємодії  $WO_3$  з

вуглецевими активними центрами на поверхні алмазу, перетворюючи їх на модифіковані вольфрамом менш активні центри. В присутності невеликої добавки вольфраму окиснення зразка відбувається переважно за рахунок реакції вуглецевих активних центрів з киснем у відповідності з маршрутами I і II. Механізм сповільнення реакції може бути названий “інгібуванням”, оскільки він має певні спільні риси з інгібуванням нерозгалужених ланцюгових реакцій. Так, в обох випадках швидкість реакції визначається не загальною кількістю молекул реагента (в даному випадку – атомів карбону в алмазі), а лише кількістю активних центрів, яка по ходу реакції залишається квазістаціонарною. Модифікування частини вуглецевих активних центрів призводить до зменшення їх кількості, що і сповільнює реакцію.

При великому вмісту вольфраму в зразку, коли модифікування зазнають майже всі вуглецеві активні центри, швидкість реакції різко зменшується. В запропонованій схемі цей випадок представлений маршрутами III і IV: реакція відбувається за рахунок окиснення переважно модифікованих вольфрамом активних центрів, а явище сповільнення реакції має ознаки “від’ємного каталізу”. Згідно з сучасним визначенням при стадійному механізмі катализатор ( $WO_3$ ), хімічно реагуючи з одним із реагентів (алмазом), утворює проміжну сполуку (модифікований центр), яка при реакції з іншим реагентом (киснем) утворює кінцевий продукт реакції ( $CO$  і  $CO_2$ ) при одночасному вивільненні катализатора в хімічно не зміненому вигляді. Можливість реалізації механізму від’ємного каталізу, як і механізму інгібування, також зумовлена тим, що швидкість реакції визначається лише кількістю активних центрів, а не всіх молекул реагента.

*Проанализирована термодинамика реакций, возможных в системе углерод–вольфрам–кислород в условиях проведения кинетических экспериментов по окислению алмаза кислородом воздуха в присутствии вольфрама. Предложена кинетическая схема процесса, составленная из реакций, изменения энергии Гиббса в которых наибольшие по величине и отрицательные по знаку. Схема объясняет факт уменьшения скорости окисления алмаза модифицированием вольфрамом его активных центров. При малом содержании вольфрама замедление реакции происходит по механизму “ингибирования”, при большом – по механизму “отрицательного катализа”.*

**Ключевые слова:** термодинамические расчеты, кинетика окисления, алмаз, вольфрам, триоксид вольфрама, нанопорошок.

*Thermodynamics of reactions which possible in the system of carbon–tungsten–oxygen has been analyzed under conditions of kinetic experiments on diamond oxidation by air oxygen in the presence of tungsten. A kinetic scheme of the process made up of reactions in which the change of Gibbs energy are the largest in magnitude and negative in sign. Scheme explains the reduction rate of diamond oxidation by modifying its active centers of tungsten. At a low content of tungsten slowing reaction occurs by the mechanism of “inhibition” at large – by the mechanism of “negative catalysis”.*

**Keywords:** thermodynamic calculations, kinetics of oxidation, diamond, tungsten, tungsten trioxide, nanopowder.

1. Шпадіківська Т. О., Назарчук С. М., Бочечка О. О. та ін. Вплив добавки наночастинок вольфраму на окиснення нанопорошку алмазу в атмосфері повітря // Породорозрушаючий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, ИПЦ АЛКОН НАНУ, 2013. – Вып. 16. – С. 343–351.
2. Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. – М.: Металлургия, 1964. – 676 с.
3. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: В 4 т. / Под ред. В. П. Глушко. – М.: Наука, 1978–1982. – Т. 1, кн. 2. – 1978. – 328 с; Т. 2, кн. 2. – 1979. – 344 с; Т. 4, кн. 2. – 1982. – 560 с.



4. *Grónvold F., Stólen S., Westrum E. F. et al.* Heat capacity and thermodynamic properties of tungsten carbide,  $W_2C_{1-x}$ , from 10 to 1000 K // *Thermochimica Acta*. – 1988. – **129**. – P. 115–125.
5. *Краткий справочник физико-химических величин* / Под ред. А. А. Равделя и А. М. Пономаревой. – 10-е изд., испр. и доп. – СПб.: “Иван Федоров”, 2003. – 240 с.
6. *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.
7. *Лавров Н. В.* Физико-химические основы процесса горения топлива. – М.: Наука, 1971. – 272 с.

Київський національний ун-т ім. Тараса Шевченка  
Ін-т надтвердих матеріалів  
ім. В. М. Бакуля НАН України

Надійшла 28.10.14