

УДК 544.146.5:621.921.34

**В. Я. Забуга<sup>1</sup>, О. О. Бочечка<sup>2,\*</sup>, Г. Г. Цапюк<sup>1,2</sup>,  
Т. О. Куриляк<sup>2,\*\*</sup>, О. С. Федорчук<sup>1</sup>** (м. Київ)

<sup>1</sup>Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

<sup>2</sup>Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України

\*bochekha@ism.kiev.ua

\*\*tetiana.sh@ukr.net

## **Вплив вольфраму на кінетику окиснення алмазного нанопорошку**

*Досліджено кінетику окиснення алмазного нанопорошку статичного синтезу АСМ5 0,1/0 без добавок і з добавкою 1, 3, 5 % (за масою) нанопорошку вольфраму. Показано, що вольфрам є інгібітором реакції алмазу з киснем. Обґрунтовано кінетичну схему реакції, яка пояснює механізм інгібуючої дії вольфраму.*

***Ключові слова:** кінетика окиснення, алмаз, вольфрам, нанопорошок.*

### **ВСТУП**

В Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України створено нанокompозит алмаз–карбід вольфраму спіканням в умовах високих тиску та температури алмазних нанопорошків детонаційного та статичного синтезу з добавками наночастинок вольфраму, введеними при змішуванні наночастинок алмазу та оксиду вольфраму  $WO_3$  в рідині з наступним висушуванням та відпалюванням суміші в атмосфері водню до відновлення вольфраму з  $WO_3$  [1]. В композиті поєднуються високі показники твердості, тріщиностійкості та термостабільності. Важливою характеристикою матеріалу є також його хімічна реакційна стійкість в присутності кисню повітря при високих температурах, об'єктивним показником якої є константа швидкості реакції алмазу з киснем.

### **МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ ОКИСНЕННЯ**

В роботі вивчали кінетику окиснення алмазного нанопорошку без добавок і з добавками вольфраму. Досліджено сім зразків. Зразок 1 – це алмазний нанопорошок статичного синтезу АСМ5 0,1/0, оброблений розчином соляної кислоти для часткового видалення металевих домішок. За даними виробника (ТОВ НВП “Прецизійні абразиви”) основну його фракцію складають частинки розміром менше 0,1 мкм. Питома поверхня – 81,95 м<sup>2</sup>/г, вміст негорючих домішок – 4,29 % (за масою). Інші зразки відрізнялися наявністю в них вольфраму. Їх готували механічним змішуванням порошоків алмазу і оксиду вольфраму  $WO_3$  під дією ультразвукового випромінювання. Вміст вольфраму (як елементу) в зразках 2, 3, і 4 становив 1, 3 і 5 % (за масою) відповідно. Дане обмеження обумовлене тим, що для адекватного опису за даною методикою реальних процесів окиснення у дослідному зразку має бути якомога менший вміст домішок. Кожен зі зразків розділяли на дві рівні частини. Одні частини

зразків не зазнавали ніяких додаткових обробок перед проведенням досліджень кінетики їх окиснення. Вольфрам в таких зразках перед початком дослідження знаходився у формі  $WO_3$ , при позначенні таких зразків до їх номерів додається літера “о”. Другі частини перед кінетичними дослідженнями обробляли воднем при температурі 900 °С упродовж 20 хв для відновлення вольфраму до металу і, можливо, до часткового утворення карбіду вольфраму. При позначенні таких зразків до їх номерів додається літера “в”.

Експеримент виконували гравіметричним методом в інтервалі температур 825–965 К з використанням зразка “вугілля в стаканчику” [2–5]. Швидкість реакції  $W$  отримували з макрокінетичного рівняння

$$W = -\frac{dg}{dt} = \frac{C_{O_2}}{A + \frac{1}{\sqrt{kA^*} \operatorname{th}(h)}}, \quad (1)$$

кінетичні криві описували рівнянням

$$t = t_1 + \frac{(g_1 - g) \left( G - \frac{g_1 + g}{2} \right)}{AC_{O_2}} + \frac{1}{kC_{O_2}} \ln \frac{\operatorname{sh}(h_1)}{\operatorname{sh}(h)}, \quad (2)$$

де

$$h = (g - g_0 C) \sqrt{\frac{k}{A^*}}; \quad (3)$$

$g_0$  – вихідна маса зразка;  $t_1$  і  $g_1$  – момент часу і маса зразка в першій точці оброблюваного відрізка кінетичної кривої;  $g$  – маса зразка на момент часу  $t$ ;  $C = C_1 + C_2$  – вагова частка мінеральної домішки в зразку;  $C_1$  – частка негорючого залишку (золи) в алмазі;  $C_2$  – частка введеної домішки (вольфраму);  $C_{O_2}$  – концентрація кисню в повітрі;  $G$ ,  $A$  і  $A^*$  – незалежні від властивостей реагентів параметри, постійні при даній температурі.

Обробка експериментальних даних включала згладжування кінетичних кривих, вибір оброблюваних відрізків на кінетичних кривих, визначення констант швидкості реакції і їх температурних залежностей, оцінку довірчих інтервалів кінетичних параметрів. Вибір оброблюваного відрізка здійснювали скануванням всієї кінетичної кривої, перебираючи всі можливі варіанти відрізків і визначаючи на кожному з них константу швидкості і її дисперсію. Остаточний вибір робили, визначаючи найменші значення дисперсії для кожної константи швидкості і найменшого довірчого інтервалу енергії активації:

$$F_1 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( 1 - \frac{t_i}{f_i} \right)^2, \quad (4)$$

де  $t_i$  – вимірюваний час;  $f_i$  – час, розрахований за рівнянням (2);  $N$  – кількість експериментальних точок на оброблюваному відрізку. Паралельно ці ж константи розраховували в кожній точці даного відрізка за рівнянням (2). Два суттєво різні способи обробки кінетичних кривих приводять до практично однакових значень констант швидкості, тому автори використовували усере-

днені значення параметрів, усереднюючи енергії активації арифметично, а константи швидкості і передекспоненційні множники – геометрично.

### РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Температури для кінетичних експериментів обирали такими, щоб макрокінетичні умови були максимально сприятливими для визначення констант швидкості. Значення макрофакторів на краях температурних інтервалів кінетичних досліджень, наведені в табл. 1, засвідчують, що вплив зовнішньодифузійного гальмування був незначним, режим всередині зразків – перехідний між кінетичним і внутрішньодифузійним ( $h < 1$ ), коефіцієнти використання внутрішньої поверхні в більшості випадків близькі до 90 %.

**Таблиця 1. Крайні точки температурних інтервалів кінетичних досліджень  $T$ , ступінь зовнішньодифузійного гальмування реакції  $\delta$ , аргумент гіперболічних функцій  $h$ , коефіцієнт використання внутрішньої поверхні зразка  $\eta$  і значення константи швидкості в крайніх точках інтервалів досліджень  $k$**

Зразок	$T, K$	$\Delta$	$h$	$\eta$	$k, \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$
1	825	0,11	0,55	0,91	1370
	925	0,28	1,41	0,63	6670
2о	823	0,06	0,63	0,88	925
	964	0,19	0,54	0,91	2840
2в	826	0,09	0,71	0,86	1110
	965	0,19	1,01	0,76	3050
3о	864	0,02	0,27	0,98	224
	965	0,11	0,86	0,81	2470
3в	850	0,06	0,58	0,90	984
	944	0,11	0,58	0,90	1810
4о	864	0,01	0,25	0,98	140
	963	0,09	0,36	0,96	1370
4в	864	0,03	0,54	0,91	598
	963	0,09	0,26	0,98	1390

На рис. 1 для прикладу наведено кінетичні криві окиснення зразків 1 і 2в. Крапки відповідають експериментальним значенням маси зразка, суцільні лінії розраховано за рівнянням (2). Видно, що розраховані кінетичні криві практично зливаються з експериментальними, що є свідченням адекватності описання рівнянням (2) реальних процесів окиснення.

Кінетика окиснення зразків, що містять вольфрам, характеризується надійно встановленими фактами. Основним є те, що їх кінетичні криві принципово відрізняються наявністю двох ділянок: більш крутої  $I$  і більш пологої  $II$  (див. рис. 1). Константи швидкості визначали на кожній ділянці окремо. В табл. 2 наведено параметри рівняння Арреніуса для всіх досліджених зразків. Привертає увагу той факт, що енергія активації на ділянці  $I$  не тільки значно менша, ніж на ділянці  $II$ , а навіть менша від енергії активації окиснення чистого алмазу (за винятком зразків 3о і 4о). Швидкість окиснення зразків на ділянці  $II$  практично не залежить від кількості вольфраму в зразках і від способу його введення. Так, наприклад, як у зразків 3о та 4о, так і в зразків 3в і 4в, середнє значення константи швидкості на ділянці  $II$  при температурі

900 К, яка є приблизно середньою для температурного інтервалу кінетичних досліджень, дорівнює  $261 \pm 42 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{хв}^{-1}$ , тобто становить величину, цілком значиму.

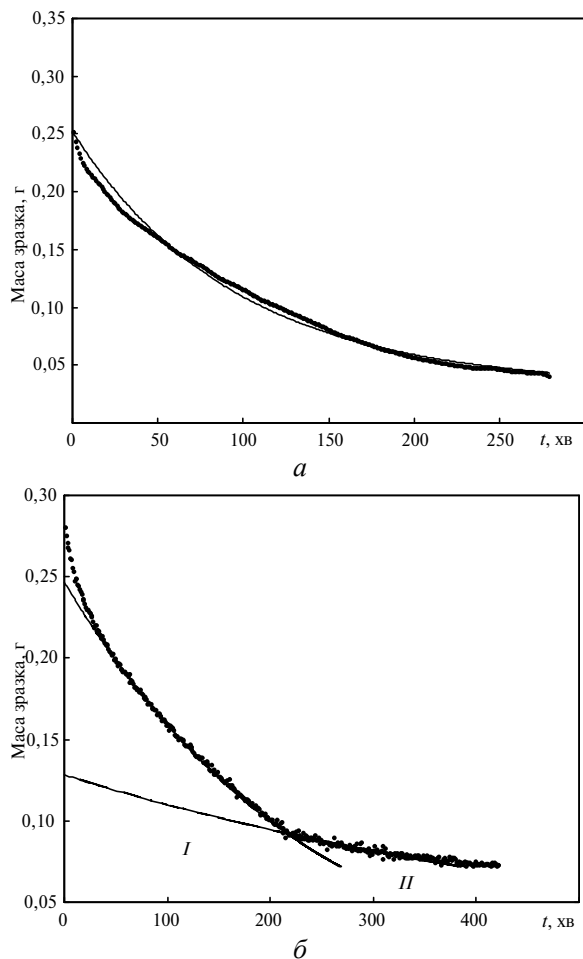


Рис. 1. Кінетичні криві окиснення зразка 1 при температурі 884 К (а) і зразка 2в при температурі 943 К (б).

**Таблиця 2. Параметри рівняння Арреніуса, яке описує температурні залежності констант швидкості окиснення зразків**

Зразок	$E$ , кДж·моль <sup>-1</sup> на ділянці				$k^0$ , см <sup>3</sup> ·моль <sup>-1</sup> ·хв <sup>-1</sup> на ділянці			
	I		II		I		II	
	о	в	о	в	о	в	о	в
1	98,0				$2,3 \cdot 10^9$			
2	52	48	73	84	$1,9 \cdot 10^6$	$1,2 \cdot 10^6$	$7,1 \cdot 10^6$	$3,7 \cdot 10^7$
3	170	45	175	138	$4,1 \cdot 10^{12}$	$5,7 \cdot 10^5$	$3,4 \cdot 10^{12}$	$2,7 \cdot 10^{10}$
4	150	62	174	170	$2,2 \cdot 10^{11}$	$3,5 \cdot 10^6$	$3,1 \cdot 10^{12}$	$2,2 \cdot 10^{12}$

Іншим не менш важливим експериментальним фактом є зменшення швидкості окиснення алмазу в присутності вольфраму вже на ділянці I, що добре видно на рис. 2, де наведено логарифми констант швидкості в інтервалі температур, спільному для всіх досліджених зразків. На ділянці II швидкості ще менші.

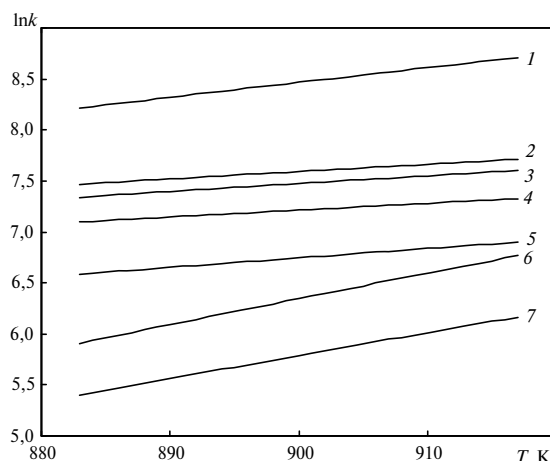


Рис. 2. Залежність констант швидкості окиснення зразків від температури на ділянці I кінетичних кривих зразків 1 (1), 2в (2), 2о (3), 3в (4), 4в (5), 3о (6), 4о (7).

В [6] авторами запропоновано спрощену кінетичну схему окиснення алмазу в присутності вольфраму, складену з реакцій з найбільшим термодинамічним потенціалом (від'ємною зміною енергії Гіббса) порівняно з іншими можливими реакціями в системі алмаз–вольфрам–кисень (табл. 3). Спрощення полягає, зокрема, в ігноруванні участі в механізмі реакції інших оксидів та карбідів вольфраму і в тому, що стадії схеми не є простими реакціями.

**Таблиця 3. Схема стадійного механізму процесу окиснення алмазу в присутності вольфраму**

Стадія	Хімічна 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	1	0	0	0	0	0
3	$CO + 0,5O_2 = CO_2$	0	1	0	0	4	3	1	0
4	$WO_{3(\text{газ})} + 4C_{\text{алмаз}} = WC + 3CO$	0	0	0	0	1	1	0	1
5	$WO_{3(\text{газ})} + 2,5C_{\text{алмаз}} = WC + 1,5CO_2$	0	0	0	1	0	0	1	0
6	$WC + 2O_2 = WO_{3(\text{газ})} + CO$	0	0	0	0	1	0	1	1
7	$WC + 2,5O_2 = WO_{3(\text{газ})} + CO_2$	0	0	0	1	0	1	0	0

Схема багатомаршрутна з базисом з 6-ти маршрутів і з двома незалежними підсумковими хімічними реакціями:  $C_{\text{алмаз}} + O_2 = CO_2$  і  $C_{\text{алмаз}} + 0,5O_2 = CO$ . Вона передбачає можливість перебігу реакції окиснення алмазу як з участю вольфраму, так і без його участі. Згідно схеми, інгібуюча дія вольфраму зумовлена хімічним модифікуванням активних центрів на поверхні алмазу і,

таким чином, зменшенням їх активності в реакції з киснем. Оскільки схема фактично базується на перебігу двох паралельних реакцій на різних типах центрів (модифікованих і не модифікованих) з різними за величиною константами швидкості, то з неї випливає і двохділянкова структура сумарної кінетичної кривої. Ділянка *I* відповідає переважно окисненню більш активних центрів, ділянка *II* – менш активних.

Параметри сумарної кривої визначаються початковим співвідношенням  $\beta$  кількостей типів центрів у зразку і константами швидкості їх окиснення. Одним з характерних параметрів є ступінь вигорання зразка  $\alpha_{\text{виг}}$  в точці перетину відрізків сумарної кривої, що відповідають ділянкам *I* і *II*. Визначаючи  $\alpha_{\text{виг}}$ , можна одержати певну інформацію для тестування запропонованої схеми реакції. Залежності  $\alpha_{\text{виг}}$  від вмісту вольфраму в зразку і способу його введення, а також від температури, визначаються експериментально без використання будь-яких додаткових гіпотез, з іншого боку, їх можна розрахувати теоретично в рамках моделі двох паралельних реакцій. Узгодженість експериментальних і розрахованих залежностей можна трактувати на користь запропонованої схеми.

#### Експериментальне визначення точки перетину оброблюваних відрізків кінетичної кривої на ділянках *I* і *II*

Оброблювані відрізки на обох ділянках кінетичної кривої описували рівнянням (2) і знаходили точки переходу між ділянками так, як це показано на рис. 1 на прикладі кінетичної кривої окислення зразка 2в. Координати точки перетину оброблюваних відрізків знаходили шляхом розв'язання рівняння

$$t_1 + \frac{(g_1 - g_{\text{пер}}) \left( G - \frac{g_1 + g_{\text{пер}}}{2} \right)}{AC_{O_2}} + \frac{1}{k_1 C_{O_2}} \ln \frac{\text{sh}(h_1)}{\text{sh}(h_{11})} =$$

$$= t_{12} + \frac{(g_2 - g_{\text{пер}}) \left( G - \frac{g_2 + g_{\text{пер}}}{2} \right)}{AC_{O_2}} + \frac{1}{k_2 C_{O_2}} \ln \frac{\text{sh}(h_2)}{\text{sh}(h_{22})} \quad (5)$$

де  $k_1$  і  $k_2$  – константи швидкості на ділянках *I* і *II* кінетичної кривої відповідно;  $t_1$  і  $g_1$  – параметри першої точки оброблюваного відрізка на ділянці *I* кінетичної кривої;  $t_2$  і  $g_2$  – теж саме на ділянці *II*;

$$h_1 = (g_1 - g_0 C) \sqrt{\frac{k_1}{A^*}}, \quad h_{11} = (g_{\text{пер}} - g_0 C) \sqrt{\frac{k_1}{A^*}}, \quad h_2 = (g_2 - g_0 C) \sqrt{\frac{k_2}{A^*}},$$

$$h_{22} = (g_{\text{пер}} - g_0 C) \sqrt{\frac{k_2}{A^*}}.$$

Абсциса точки перетину дає  $t_{\text{пер}}$  – час переходу від ділянки *I* до ділянки *II*, а ордината дає  $g_{\text{пер}}$  – уявну масу зразка, яка була б у тому випадку, коли б фактична кінетична крива мала такий же вигляд, як розраховані відрізки. Насправді ж відрізок експериментальної кривої в перехідному між ділянками періоді розміщений дещо вище від екстрапольованих оброблюваних відрізків, його описували поліномом третього ступеня  $g = f(t)$  і, підставляючи в

нього  $t_{\text{пер}}$ , знаходили фактичну масу зразка в точці перетину  $g_{\text{виг}}$ . Ступінь вигорання розраховували за формулою  $\alpha_{\text{виг}} = \frac{g_0 - g_{\text{виг}}}{g_0(1-C)}$ .

Експериментально визначені ступені вигорання зразків в точці переходу від ділянки I до ділянки II кінетичної кривої зростають з температурою (рис. 3).

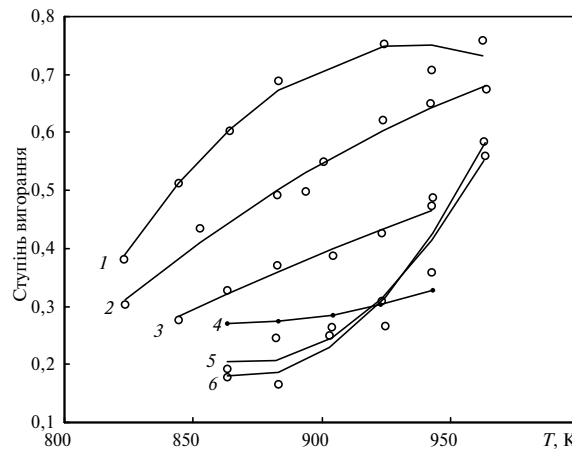


Рис. 3. Залежність ступенів вигорання на межі двох ділянок кінетичних кривих зразків 2в (1), 2о (2), 3в (3), 3о (4), 4в (5), 4о (6) від температури.

За однакової температури ступені вигорання  $\alpha_{\text{виг}}$  в точках перетину двох ділянок зменшуються при збільшенні вмісту вольфраму в зразку, що засвідчують дані табл. 3 при температурі 900 К. В зразках, попередньо відновлених воднем, за однакового вмісту вольфраму ступені вигорання в точках перетину двох ділянок більші, ніж в зразках “о”.

#### Розрахунок параметрів сумарної кінетичної кривої в рамках моделі двох паралельних реакцій

Переконайтеся в тому, що при паралельному перебігу реакції на двох типах центрів з різною активністю кінетична крива буде двохділянкова з допомогою рівняння кінетичної кривої (2) важко через неможливість його розв'язання в явному вигляді відносно маси зразка  $g$ . Але для цього можна скористатися розкладом вказаної залежності в ряд і обмежитись членами першого порядку відносно  $g$ , що є задовільним наближенням при незначному впливі макрофакторів на процес окиснення зразка. В результаті можна одержати рівняння сумарної кінетичної кривої у вигляді

$$g = g_0 \left[ \beta e^{-k_w t} + (1 - \beta) e^{-k_c t} \right] \quad (6)$$

де  $g_0 = g_w^0 + g_c^0$  – початкова маса зразка;  $g_w^0$  і  $g_c^0$  – початкові маси зразка з модифікованими і не модифікованими центрами відповідно;  $k_w$  і  $k_c$  – константи швидкості їх окиснення;  $\beta = \frac{g_w^0}{g_0}$  – початкова частка модифікованих центрів.

Виведення рівняння (6) здійснено при умовному поділу маси зразка на дві частини пропорційно часткам модифікованих і не модифікованих центрів, окиснення яких відбувається паралельно і не залежно одне від одного. При

розрахунках в якості  $k_C$  використовували константи швидкості окиснення чистого алмазу, в якості  $k_W$  – окиснення алмазу з добавками вольфраму на ділянках II кінетичних кривих зразків 3 і 4. Значення констант розраховували за рівнянням Арреніуса, параметри якого наведено в табл. 2.

Рис. 4, на якому наведено розраховані за рівнянням (6) кінетичні криві при температурі  $T = 900$  К для початкової наважки  $g_0 = 0,25$  г при різних початкових частках  $\beta$  модифікованих центрів, підтверджує двохділянковий характер кривих в рамках прийнятої моделі.

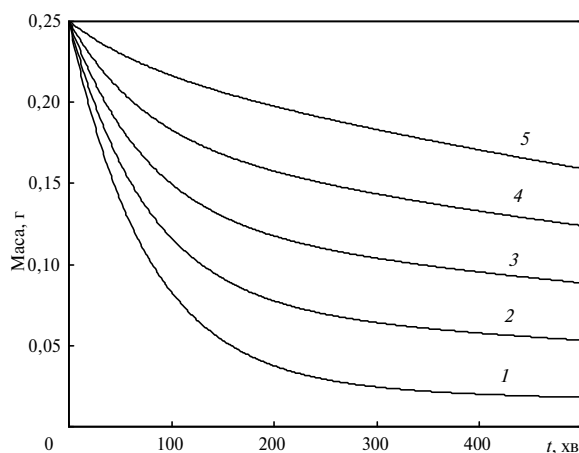


Рис. 4. Кінетичні криві, розраховані за рівнянням (6), при різних частках  $\beta$  модифікованих центрів у вихідному зразку:  $\beta = 0,1$  (1),  $0,3$  (2),  $0,5$  (3),  $0,7$  (4),  $0,9$  (5).

Прийнята модель дозволяє приблизно оцінити початкову частку  $\beta$  модифікованих активних центрів мінімізацією суми квадратів різниць між експериментально вимірними масами зразка в різні моменти часу і розрахованими за рівнянням (6). При температурах 900 К і вище розраховані і експериментальні кінетичні криві задовільно узгоджуються між собою. При нижчих температурах спостерігаються розходження, які в усіх випадках полягають в тому, що в початковому періоді експериментальні кінетичні криві показують більшу швидкість окиснення зразка, ніж розраховані за рівнянням (6). Значення знайдених  $\beta$  наведено в табл. 4.

Частка модифікованих вольфрамом центрів в будь-якій точці оброблюваного відрізка кінетичної кривої виражається формулою

$$\beta_i = \frac{\beta e^{-k_W t_i}}{\beta e^{-k_W t_i} + (1-\beta) e^{-k_C t_i}}, \quad (7)$$

де  $t_i$  – координата часу  $i$ -тої точки.

Підставляючи в формулу значення початкової частки модифікованих центрів  $\beta$ , а також координати часу  $t_1$  або  $t_2$ , знаходили частки модифікованих центрів в першій або в останній точці оброблюваного відрізка кінетичної кривої  $\beta_1$  або  $\beta_2$  відповідно. Наведені в табл. 4 дані показують, що в усіх випадках при однаковій температурі виконується співвідношення  $\beta_2 > \beta_1$ , що означає зростання частки модифікованих вольфрамом активних центрів на поверхні алмазу в процесі окиснення зразка. З підвищенням температури зростають як початкова частка модифікованих центрів  $\beta$ , так і значення на оброблюваних відрізках  $\beta_1$ ,  $\beta_2$  і їх середнє значення  $\beta_{\text{сеп}}$ .



**Таблиця 4. Крайні точки температурних інтервалів кінетичних досліджень зразків  $T$ , початкові частки модифікованих центрів  $\beta$ , частки модифікованих центрів  $\beta_1$  і  $\beta_2$  в першій і в останній точках оброблюваних відрізків відповідно, середні значення на оброблюваних відрізках  $\beta_{\text{сер}} = (\beta_1 + \beta_2)/2$ , енергії активації – експериментальні  $E_{\text{експ}}$  і розраховані за формулою (10)  $E_{\text{розрах}}$**

Зразок	$T$ , К	$\beta$	$\beta_1$	$\beta_2$	$\beta_{\text{сер}}$	$E_{\text{експ}}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$E_{\text{розрах}}$ , кДж·моль <sup>-1</sup>
2о	823	0,50	0,53	0,59	0,56	52,1	44,3
	964	0,67	0,91	1,00	0,95		
2в	826	0,43	0,48	0,51	0,50	48,1	50,5
	965	0,69	0,89	0,91	0,90		
3о	864	0,76	0,87	0,97	0,92	170	116
	965	0,89	0,93	0,97	0,95		
3в	850	0,66	0,71	0,78	0,75	45,2	51,3
	944	0,74	0,89	0,98	0,94		
4о	864	0,87	0,92	0,97	0,95	152	107
	963	0,96	1,00	1,00	1,00		
4в	864	0,83	0,85	0,92	0,88	62,3	71,5
	963	0,82	1,00	1,00	1,00		

Математичний апарат моделі двох паралельних реакцій дозволяє передбачити залежність ступеня вигорання зразка  $\alpha_{\text{виг}}$  від температури. Приймаючи, що перехід від ділянки I до ділянки II відбувається тоді, коли швидкості реакції на обох типах центрів стають рівними, можна одержати формулу

$$\alpha_{\text{виг}} = 1 - \beta \left[ \frac{\beta k_w}{(1 - \beta) k_c} \right]^{k_c - k_w} - (1 - \beta) \left[ \frac{\beta k_w}{(1 - \beta) k_c} \right]^{k_c - k_w} \quad (8)$$

Залежності від температури ступенів вигорання зразків в переломних точках кінетичних кривих, розраховані за рівнянням (8), мають той же характер, що і експериментальні, тобто  $\alpha_{\text{виг}}$  зростають з температурою.

### ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

Запропонована кінетична схема реакції окиснення алмазу в присутності вольфраму дозволяє задовільно пояснити всі експериментально встановлені факти. Факт зменшення швидкості окиснення алмазу в присутності вольфраму пояснюється утворенням в результаті хімічного модифікування поверхні алмазу вольфрамом, у відповідності з четвертою і п'ятою стадіями схеми, менш активних центрів, частка яких тим більша, чим більше вольфраму в зразку. Двохділянка форма кінетичних кривих зумовлена перебігом двох паралельних реакцій: однієї – на немодифікованих вуглецевих активних центрах у відповідності з I, II і III маршрутами схеми, другої – на модифікованих центрах. Можливість застосування моделі двох паралельних реакцій обґрунтована малими значеннями макрофакторів (див. табл. 1) і, незважаючи на її спрощеність, підтвержена задовільним описанням експериментальних кінетичних кривих вольфрамівмісних зразків за допомогою рівняння (6). Оцінки залежностей ступенів вигорання зразків на межі двох ділянок від температури і від вмісту

вольфраму, зроблені на основі моделі, задовільно узгоджуються з експериментальними. Оцінки в рамках цієї моделі ступенів хімічної модифікації вольфрамом активних центрів відповідають фізичним уявленням про їх залежність від температури і вмісту вольфраму та їхню зміну по ходу окиснення зразка.

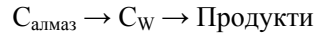
Двохділянка форма кінетичних кривих притаманна як зразкам "о", так і зразкам "в". Оскільки зразки "о" у вихідному стані складаються лише з чистого алмазу і оксиду  $WO_3$ , то це означає, що модифікування відбувається в процесі окиснення зразка. Те ж стосується і зразків "в", хоча в них часткове модифікування можливе і під час відновлення воднем на стадії приготування. Отримані з допомогою моделі двох паралельних реакцій оцінки ступенів модифікування мають прийнятні значення. Факт зростання ступенів модифікування при збільшенні вмісту вольфраму в зразках засвідчує адекватність моделі, яка формально математично приходиться до такого ж результату. Зростання частки модифікованих центрів в процесі окиснення зразка зумовлено як продовженням модифікування, так і вигоранням немодифікованих центрів, зростання з температурою – збільшенням швидкості як модифікування, так і вигорання немодифікованих центрів.

На основі кінетичної схеми можна дати і фізичне пояснення залежності ступенів вигорання зразків в точках перетину двох ділянок від температури та від вмісту вольфраму в зразках. Ділянка I відповідає переважно окисненню немодифікованих центрів, але фактично певний внесок в процес окиснення вносять і модифіковані центри. З температурою цей внесок зростає, оскільки енергія активації окиснення модифікованих центрів більша, ніж немодифікованих, отже зростає і сумарна кількість алмазу, що вигорає до досягнення переломної точки. За однакової температури зменшення ступенів вигорання зразків  $\alpha_{\text{виг}}$  при збільшенні в них вмісту вольфраму пояснюється збільшенням частки модифікованих центрів, про що переконливо свідчать дані табл. 3. А оскільки ділянка I відповідає вигоранню переважно немодифікованого алмазу, то і маса зразка, яка вигорає до закінчення ділянки I, менша.

Факт більших ступенів вигорання на межі двох ділянок у зразках, попередньо відновлених воднем, з позицій запропонованої схеми можна пояснити, якщо припустити, що при відновленні воднем утворюється не лише металічний вольфрам, а й карбід вольфраму. Останній хімічно менш активний порівняно не тільки з чистим алмазом, а й з модифікованим. Завдяки тому, що ваговий вміст вольфраму в зразках невеликий, а також через значну різницю в атомних масах вольфраму і вуглецю, утворення карбіду, не спричиняючи помітної витрати алмазу, може значною мірою зменшити вміст металічного вольфраму, який в умовах кінетичного експерименту переходить в  $WO_3$ . Мало активний карбід в зразках "в" помітної участі в окисненні не приймає ні на ділянці I кривої, ні на ділянці II. Модифікування активних центрів відбувається оксидами вольфраму, а в зразках "в" їх менше, ніж в зразках "о", через витрату вольфраму на утворення карбіду. Отже, в зразках "в" немодифікованого алмазу більше, а саме його вигорання спричиняє перехід до ділянки II, а тому і  $\alpha_{\text{виг}}$  в зразках "в" більше. Таке пояснення може бути застосовано також і до факту більших значень констант швидкості окиснення зразків "в" порівняно зі зразками "о" на ділянці I, про що свідчать дані табл. 1 та рис. 2.

Неузгодженість між експериментальними кінетичними кривими і розрахованими за рівнянням (6) при  $T < 600\text{ }^\circ\text{C}$ , очевидно, пов'язана з тим, що через меншу швидкість реакцій при нижчих температурах формування стаціонарної концентрації модифікованих вольфрамом активних центрів затягується в часі, в результаті швидкість окиснення зразка в початковому періоді

більша, ніж вона була б при стаціонарній концентрації. Оскільки модифікування вольфрамом активних центрів відбувається в процесі окиснення зразка, то одна з двох паралельних реакцій, а саме та, що відбувається за участю модифікованих центрів, одночасно є і послідовною (консекутивною) реакцією:



Реакцію можна розглядати як мономолекулярну з “константами” швидкості першої стадії  $\alpha_1 = k_1 P_{\text{WO}_3}$  і другої  $\alpha_2 = k_2 P_{\text{O}_2} = k_{\text{W}} P_{\text{O}_2}$ . Концентрація проміжної сполуки буде квазістаціонарною за умови  $\alpha_2 \gg \alpha_1$ . Зростання з температурою  $\alpha_2$  визначається енергією активації константи  $k_{\text{W}}$ , яка дорівнює  $\sim 170$  кДж·моль<sup>-1</sup>, енергія активації  $\alpha_1$  не відома, але ймовірно за все вона значно менша. Отже  $\alpha_2$  зростає з температурою швидше, ніж  $\alpha_1$ , це й приводить до прискорення встановлення квазістаціонарної концентрації  $C_{\text{W}}$ .

Запропонована схема реакції з урахуванням оцінок ступенів модифікації активних центрів пояснює малі значення енергії активації на ділянках *I* кінетичних кривих, значно менші, ніж у зразка *1*, зменшенням з температурою частки немодифікованих центрів  $1 - \beta$ . В результаті зменшується і передекспонента в формулі Арреніуса, а отже і уявна енергія активації. Її можна розрахувати, якщо вважати, що немодифіковані центри окиснюються з такою ж енергією активації, як і зразок *1*, а модифіковані – як зразки на ділянках *II* кінетичних кривих. Константа швидкості в моделі паралельних реакцій виражається формулою

$$k = \beta_{\text{сеп}} k_{\text{W}}^0 e^{-\frac{E_{\text{W}}}{RT}} + (1 - \beta_{\text{с}}) k_{\text{C}}^0 e^{-\frac{E_{\text{C}}}{RT}}. \quad (9)$$

Залежність частки модифікованих центрів від температури для спрощення приймали лінійною:  $\beta_{\text{с}} = b_0 + b_1 T$ . Коефіцієнти  $b_0$  і  $b_1$  знаходили за формулами  $b_0 = \frac{\beta_{\text{сеп},1} T_2 - \beta_{\text{сеп},2} T_1}{T_2 - T_1}$  і  $b_1 = \frac{\beta_{\text{сеп},2} - \beta_{\text{сеп},1}}{T_2 - T_1}$ , де  $T_1$  і  $T_2$  – крайні точки температурного інтервалу,  $\beta_{\text{сеп},1}$  і  $\beta_{\text{сеп},2}$  – середні ступені заповнення поверхні в цих точках. Енергія активації за цих умов виражається формулою

$$E = \frac{k_{\text{W}}^0 [b_1 R T^2 + (b_0 + b_1 T) E_{\text{W}}] e^{-\frac{E_{\text{W}}}{RT}} + k_{\text{C}}^0 [(1 - b_0 - b_1 T) E_{\text{C}} - b_1 R T^2] e^{-\frac{E_{\text{C}}}{RT}}}{k_{\text{W}}^0 (b_0 + b_1 T) e^{-\frac{E_{\text{W}}}{RT}} + k_{\text{C}}^0 (1 - b_0 - b_1 T) e^{-\frac{E_{\text{C}}}{RT}}}, \quad (10)$$

де  $T = \frac{T_1 + T_2}{2}$ .

В рівняннях (9) і (10) індексами *C* позначені параметри рівняння Арреніуса окиснення зразка *1*, індексами *W* – параметри окиснення зразків на ділянках *II* кінетичних кривих. Розрахунки з використанням значень  $E_{\text{C}} = 98$  кДж·моль<sup>-1</sup>,  $k_{\text{C}}^0 = 2,3 \cdot 10^9$  см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>·хв<sup>-1</sup>,  $E_{\text{W}} = 174$  кДж·моль<sup>-1</sup> і  $k_{\text{W}}^0 = 3,1 \cdot 10^{12}$  см<sup>3</sup>·моль<sup>-1</sup>·хв<sup>-1</sup> показали, що коли стаціонарний ступінь заповнення поверхні алмазу модифікованими центрами не змінюється, параметри Арреніуса мають проміжні значення між тими, що характеризують окиснення зразка *1* і інших зразків на ділянках *II*. При збільшенні частки модифікованих центрів з температурою параметри Арреніуса зменшуються і стають меншими, ніж у чистого алмазу. В табл. 4 наведено результати розрахунків уявної енергії активації за формулою (10). Як видно, між  $E_{\text{експ}}$  і  $E_{\text{розрах}}$  спостерігається певна відповідність, яка характеризується коефіцієнтом лінійної кореляції  $r = 0,974$ .

## ВИСНОВКИ

Вивчено кінетику окиснення алмазного нанопорошку без добавок і з добавками 1, 3, 5 % (за масою) вольфраму. Встановлено, що швидкість реакції зменшується зі збільшенням у зразку вольфраму.

Запропонована кінетична схема пояснює зменшення швидкості реакції модифікуванням вольфрамом активних центрів на поверхні алмазу, а двохділянкову форму кінетичних кривих – перебігом двох паралельних реакцій, однієї – на модифікованих, другої – на немодифікованих центрах.

Адекватність кінетичної схеми підтвержується і тим, що передбачена нею температурна залежність ступеня вигорання зразків в точці, що поділяє кінетичну криву на дві ділянки, узгоджується з експериментальною. Схема задовільно пояснює також зменшення вказаного ступеня вигорання при збільшенні вмісту вольфраму в зразку, дозволяє оцінити частку модифікованих центрів на різних стадіях окиснення зразка і залежності цієї частки від вмісту вольфраму і від температури експерименту.

Отже, можливість пояснити з єдиних позицій природу інгібуючої дії вольфраму в реакції окиснення алмазу, двохділянкову будову кінетичної кривої, залежності ступеня окиснення зразків в перехідній між ділянками точці від температури та від вмісту вольфраму, відносно малі значення енергії активації на ділянках  $I$  кінетичних кривих, одержані за допомогою оцінок  $\beta_{\text{сер}}$ , зроблених на основі моделі двох паралельних реакцій, є свідченням адекватності запропонованої кінетичної схеми окиснення алмазу в присутності вольфраму.

*Исследована кинетика окисления алмазного нанопорошка статического синтеза АСМ5 0,1/0 без добавок и с добавкой 1, 3, 5 % (по массе) нанопорошка вольфрама. Показано, что вольфрам является ингибитором реакции алмаза с кислородом. Обосновано кинетическую схему реакции, объясняющую механизм ингибирующего действия вольфрама.*

**Ключевые слова:** кинетика окисления, алмаз, вольфрам, нанопорошок.

*The oxidation kinetics of АСМ5 grade statically synthesized nanopowder of 0.1/0 grit size has been studied without addition and with addition of 1, 3, and 5 wt % tungsten nanopowder. It has been shown that tungsten is an inhibitor of the diamond reaction with oxygen. The kinetic scheme of the reaction that explains the mechanism of the tungsten inhibitory action has been substantiated.*

**Keywords:** oxidation kinetics, diamond, tungsten, nanopowder.

1. Пат. 93803 Україна, МПК В24D 3/02, В22F 3/14. Спосіб отримання алмазного композиційного матеріалу / М. В. Новіков, О. О. Бочечка, С. М. Назарчук та ін. – 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. Макрокінетика 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: Зб. наук. пр. – К.: КНУ ім. Тараса Шевченка, 2003. – С. 18–22.
6. Забуга В. Я., Цапюк Г. Г., Шпадіківська Т. О., Бочечка О. О. Термодинамічний аспект механізму окиснення алмазу в присутності вольфраму // Сверхтв. материалы. – 2015. – № 4. – С. 3–11.

Надійшла 29.07.15