

УДК 621.921.343

Г. П. Богатирьова¹, докт. техн. наук, В. Я. Забуга²,
Г. Г. Цапюк², кандидати. хім. наук, А. М. Панова¹,
О. А. Бєда², Н. О. Шевченко²,

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ

²Національний університет імені Тараса Шевченка, м. Київ, Україна

ВПЛИВ ОБРОБКИ УЛЬТРАЗВУКОВИМ ВИПРОМІНЮВАННЯМ НАНОАЛМАЗУ ДЕТОНАЦІЙНОГО СИНТЕЗУ НА ЙОГО ТЕРМОСТІЙКІСТЬ

Authors studied influence of ultrasonic radiation on physical-chemical properties of synthetic diamond nanopowders. A diamond was got the method of detonation synthesis. Job performances rotined that over ultrasonic treatment brings to diminishing of active groups and centers on-the-spot diamond nanopowders.

Ультразвукове випромінювання (УВ) в наш час широко використовується в різних галузях: в медицині – для діагностики, терапевтичного та хірургічного лікування в різних областях клінічної медицини; у фізиці – як метод дослідження різних явищ в багатьох областях; при дії УВ на біологічні об'єкти виникають різні ефекти, які призводять до змін в життєдіяльності та структурах організмів; в промисловості УВ використовується в технічних задачах – здійснюється контроль за перебігом різних процесів.

Нанопорошки алмазу детонаційного синтезу останні роки широко використовуються в усіх вищезазначених галузях. УВ у виробництві продуктів на їх основі використовується для отримання більш дисперсних порошоків та рівномірної концентрації алмазного нанопорошку в усьому об'ємі. Дія УВ на самі частинки є складним процесом, який потребує всебічного дослідження. Термостійкість алмазних порошоків є однією з їхніх основних фізико-хімічних властивостей, яка залежить від структури, дефектності поверхні, функціональних поверхневих груп, металевих домішок [1 – 3].

Метою даної роботи було встановлення впливу УВ на термостійкість нанопорошків алмазу, синтезованих українською фірмою «АЛІТ» (м. Житомир) шляхом детонації вибухових речовин з від'ємним кисневим балансом.

Методи та методики дослідження

Термостійкість нанопорошків алмазу досліджували за різних термічних умов. За неізотермічних умов дослідження проводили із застосуванням дериватографічного методу зі швидкістю нагрівання 10 град/хв. Кінетику окиснення нанопорошків алмазу вивчали за ізотермічних умов гравіметричним методом із використанням зразка “алмаз в циліндричному стаканчику” [4, 5].

Оцінку величин питомих поверхонь, середнього розміру агрегатів, які утворюються при злипанні частинок алмазу, та їх розподілу за розмірами проводили за результатами мікродисперсійного аналізу на приладі «SEISHIN LMS-30». Методом програмованої термодесорбції здійснювали оцінку стану функціонального покрову. Термодесорбційні спектри нанопорошків алмазу отримували на мас-спектрометрі МІ 1201 при нагріванні зі швидкістю 30 град/хв у вакуумі $1 \cdot 10^{-6}$ Па в інтервалі температур 293 – 1073 К.

Результати і їх обговорення

Досліджуваним зразком був нанопорошок алмазу марки АСУД-75(алмаз синтетичний ультрадисперсний з вмістом алмазної фази 75 %) (далі – зразок № 1).

Наважку зразка № 1 вміщували в циліндричну колбу з кришкою, додавали дистильовану воду, та піддавали протягом 30 хв. УВ частотою 35 кГц. Після чого розчин висушували до постійної маси упродовж 36 год. при температурі 150 °С (зразок № 2).

На рис. 1 наведено криві розподілу агрегативних частинок зразків. Діапазон розмірів частинок для зразка № 2 ширший, ніж у вихідного зразка. Відомо, що рівноважна форма тіл є результатом прямування поверхневої енергії до мінімуму та безпосередньо пов'язана з їх природою [6]. Можна припустити, що УВ сприяє реалізації термодинамічно вигідного процесу агрегації частинок наноалмазу, що супроводжується зменшенням вільної поверхневої енергії системи.

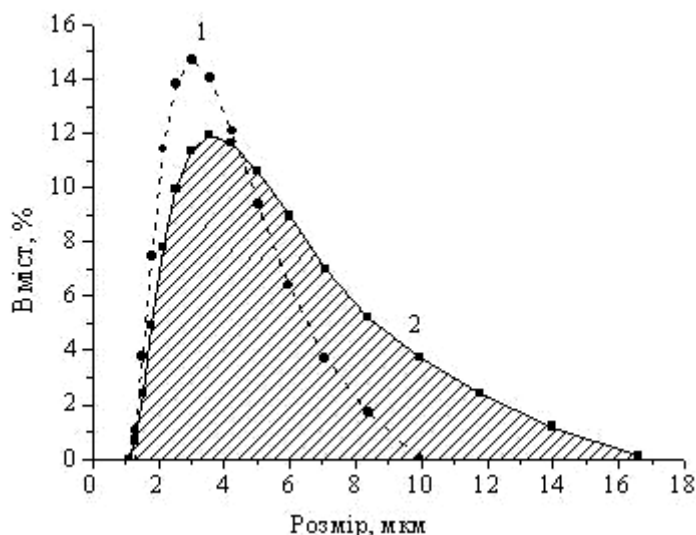


Рис. 1. Розподіл агрегативних частинок за розмірами у зразках № 1 та 2

Аналіз зольних залишків показав однаковий вміст домішок у зразках № 1 та № 2 (0,4 – 0,5 %).

На рис. 2 наведені криві втрати маси зразків, отримані дериватографічним методом. Видно, що проведена обробка порошку наноалмазу УВ призводить до підвищення температури початку окиснення. Відомо, що на початкову стадію даного процесу можуть мати вплив поверхневі групи [2].

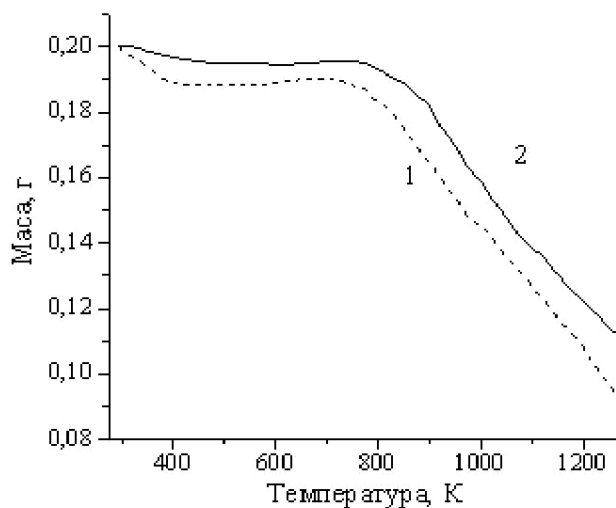


Рис. 2. Криві зміни маси зразків № 1 та 2 при нагріванні в інтервалі температур 293–1273 К

На рис. 3 наведені термодесорбційні спектри CO_2 з поверхні зразків. Крива зразка № 2 має більш згладжений характер. На відміну від зразка № 1, на кривій десорбції CO_2 для зразка № 2 спостерігаються низькотемпературні піки малої інтенсивності, зменшується інтенсивність високотемпературних піків.

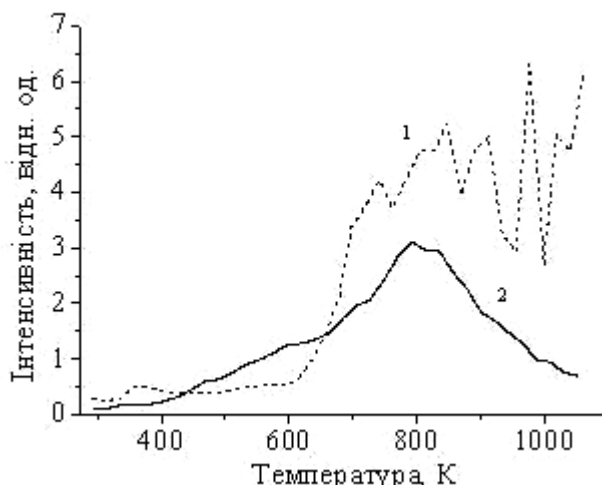


Рис. 3. Термодесорбційні спектри диоксиду вуглецю CO_2 з поверхні зразків № 1 та 2

Припустимо, що в водних сумішах нанопорошків алмазу під дією низькочастотного УВ виникає явище акустичної кавітації, що є характерним для даної області УВ. Тоді можна вважати, що утворені тиски розчинених у воді газів сприяють як зміні функціональних груп на поверхні, так і зменшенню дефектів структури зразків. Це призводить до збільшення термостійкості зразків на початковій та подальших стадіях процесу окиснення.

Кінетичний аспект термостійкості досліджуваних зразків розглядали за даними, отриманими в ізотермічних умовах [4, 5].

Швидкість окиснення зразка «вуглець в циліндричному стаканчику» описується кінетичним рівнянням (1):

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

де:

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

G, A, A^* - незалежні від властивостей реагентів параметри, постійні при даній температурі, вважаються відомими, g_0 і g – вихідна і поточна маси зразка.

Експериментальні кінетичні криві, що являють собою зміну з часом маси зразка при постійній температурі, попередньо згладжували з допомогою поліномів різних степенів у межах 6 – 25. Оптимальний показник степені полінома, а також відрізок кінетичної кривої для обробки обирали таким чином, щоб вони забезпечували найменшу дисперсію визначуваної константи швидкості та найменші довірчі інтервали енергії активації в рівнянні Арреніуса. Обрані відрізки обробляли з допомогою рівняння кінетичної кривої (3), одержаного інтегруванням рівняння (1).

$$t = t_1 + \frac{(g_1 - g) \left(G - \frac{g_1 + g}{2} \right)}{AC_{O_2}} + \frac{1}{kC_{O_2}} \ln \frac{\operatorname{sh}(h_1)}{\operatorname{sh}(h)}, \quad (3)$$

де: t_1 і g_1 - момент часу і маса зразка в першій точці оброблюваного відрізка кінетичної кривої.

Константи швидкості визначали двома різними способами. Один з них полягав у мінімізації цільової функції $F1$:

$$F1 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left(1 - \frac{t_i}{f_i}\right)^2, \quad (4)$$

де t_i – вимірюваний час, f_i – час, розрахований за рівнянням (3); N – кількість експериментальних точок на оброблюваному відрізку кінетичної кривої. Знайдені цим способом константи позначені k_{\min} . Паралельно ці константи розраховували в кожній точці кінетичної кривої за рівнянням (5) ітераційним методом до постійності k_i , визначаючи в кожному циклі параметри h_1 і h за формулою (2) з використанням значення k_i , знайденного в попередньому циклі. Середнє арифметичне значення цих констант позначено k_{iter} .

$$k_i = \frac{\ln \frac{sh(h_1)}{sh(h)}}{(t - t_1)C_{O_2} - \frac{(g_1 - g) \left(G - \frac{g_1 + g}{2}\right)}{A}}. \quad (5)$$

Типова кінетична крива окиснення зразка № 1 представлена на рисунку 4.

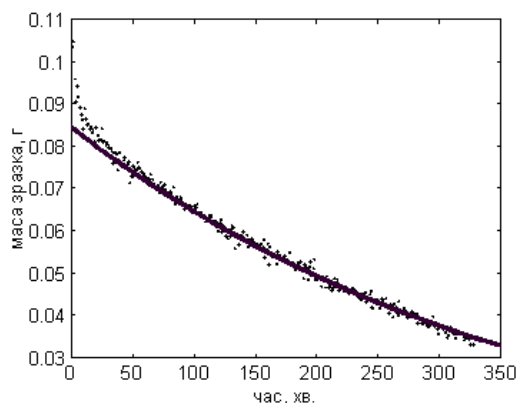


Рис. 4. Кінетична крива окиснення зразка № 1 при температурі 763 К: • – експериментально зареєстрована маса зразка, — – розрахована за рівнянням (3)

Характерним для зразка № 1 є те, що кінетичні криві на більшій частині своєї протяжності добре описуються рівнянням (3). Значення t_1 порівняно невеликі, а частка оброблюваного відрізка від довжини всієї кінетичної кривої становить 50 – 90 %.

В таблиці 1 наведені кінетичні параметри реакції взаємодії зразка № 1 з киснем повітря.

Таблиця 1. Степені згладжуючого поліному n , константи швидкості реакції k_{\min} і k_{iter} , екстрапольована на t_0 маса зразка № 1 g_{lim} , відносне (розраховане на зразок масою 0,1 г) початкове зменшення маси зразка Δg_0 , значення передекспоненційного множника k^0 та уявної енергії активації E .

T, К	n	k_{\min}	k_{iter}	g_{lim}	Δg_0
764,1	4	938	932±4	0,084	0,022
773,4	3	1700	1700±3	0,088	0,019
783,7	23	3140	3110±27	0,090	0,017
793,9	5	5540	5570±50	0,103	0,010
803,5	16	10100	10100±200	0,101	0,012
814,0	6	19100	18800±310	0,100	0,008
$k^0 \cdot 10^{-24}$, см ³ ·моль ⁻¹ ·хв. ⁻¹		1,45	1,30		0,015± ±0,006
E , кДж·моль ⁻¹		310±10	309±8		

В передостанній колонці таблиці 1 приведені величини g_{lim} , отримані екстраполяцією з допомогою рівняння (3) оброблюваного відрізка кінетичної кривої на $t = 0$. Ці величини, як видно, істотно менші за g_0 . Це означає, що зразок алмазу, нагрітий до температури дослідження, швидко втрачає частину своєї маси не за рахунок реакції вуглецю з киснем. Таким процесом може бути десорбція молекул води та інших летких сполук з поверхні алмазу. Оцінити допустимість такого припущення можна за допомогою формули (6):

$$\theta = \frac{\omega N_A}{MSg_0} \Delta g_0, \quad (6)$$

де: θ – ступінь заповнення поверхні алмазу адсорбатом, N_A – число Авогадро, M – молярна маса адсорбату, S – площа питомої поверхні алмазу, $\Delta g_0 = 0,1 \frac{g_0 - g_{lim}}{g_0}$ – втрата маси зразка за рахунок десорбції адсорбату, віднесена до зразка масою 0,1 г.

Прийнявши для спрощення, що адсорбатом є лише вода, і що $\theta = 1$, $M = 18 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$, $S = 218,3 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, $g_0 = 0,1 \text{ г}$, $\Delta g_0 = 0,014 \text{ г}$ і $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$, одержимо $\omega = 4,7 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$. Порядком цієї величини відповідає посадковому майданчику води $9,6 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$, знайденому за формулою (7):

$$\omega = \left(\frac{M}{dN_A} \right)^{2/3} \quad (7)$$

де: $d = 1 \cdot 10^{-6} \text{ г} \cdot \text{м}^{-3}$ – густина води, N_A – число Авогадро.

Зразок, активований ультразвуком, за кінетикою окиснення істотно відрізняється від зразка № 1. Це видно вже при порівнянні рисунків 4 і 5.

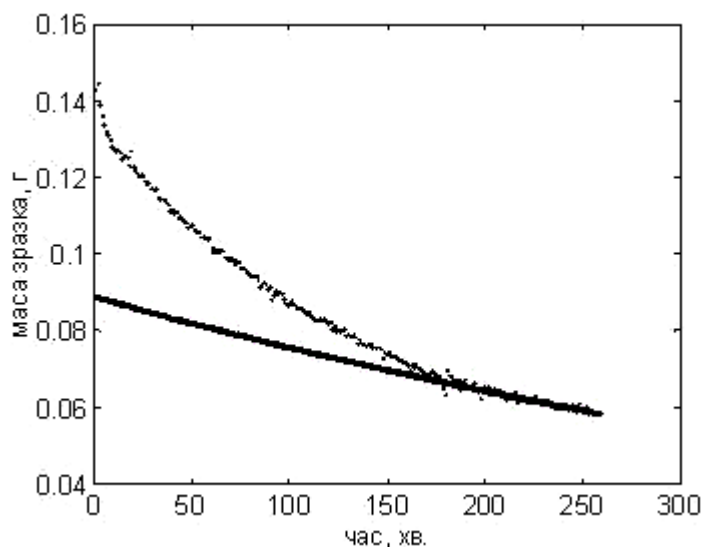


Рис. 5. Кінетична крива окиснення зразка № 2 при температурі 783 К: • – експериментально зареєстрована маса зразка, — – розрахована за рівнянням (3)

Більш конкретно цю різницю характеризують дані, наведені в таблицях 1 і 2, де наведені кінетичні параметри реакції взаємодії з киснем повітря зразків № 1 № 2 відповідно. З рис. 5 видно, що оброблюваний відрізок кінетичних кривих у зразка № 2 малий, він становить лише 10 – 25 відсотків часу наприкінці кривої. Перед цим, протягом тривалого часу, представленого в табл. 2 значеннями t_1 , за який зразок вигорає більше ніж на половину, кінетика процесу втрати маси не відповідає моделі, яка подана у вигляді рівнянь (1) і (3). У цей період більш висока початкова швидкість окиснення поступово зменшується, наближаючись до характерної на оброблюваному відрізку.

Таблиця 2. Степені згладжуючого поліному n , константи швидкості реакції k_{\min} і k_{iter} , екстрапольована на t_0 маса зразка № 2 g_{lim} і відносне початкове зменшення маси зразка Δg_0 , значення передекспоненційного множника k^0 -та уявної енергії активації E .

T, K	n	k_{\min}	k_{iter}	g_{lim}	Δg_0
773,8	7	403	408±4	0,097	0,032
785,0	8	563	547±9	0,089	0,038
794,5	7	758	772±16	0,087	0,038
803,2	6	977	954±46	0,081	0,039
812,9	7	1300	1390±65	0,081	0,043
824,5	7	1700	1700±8	0,082	0,042
$k^0 \cdot 10^{-13}$, см ³ ·моль ⁻¹ ·хв. ⁻¹		0,798	1,25		0,039± ±0,004
E , кДж·моль ⁻¹		152±7	155±18		

Зазначену особливість кінетичних кривих зразка № 2 можна пояснити високою енергетичною неоднорідністю кристалів алмазу, породженою дією УВ. Порівняння даних таблиць 1 і 2 показує, що при однакових температурах константи швидкості окиснення зразка № 2 майже на порядок менші, ніж зразка № 1. Виходить, що УВ породжує енергетичну неоднорідність кристалів не за рахунок збільшення кількості дефектів, а за рахунок їх зменшення. Тобто у випадку алмазу він не руйнує кристалічну решітку, а, навпаки, “заліковує”, “відпалює” дефекти. Це припущення добре узгоджується також з аномально малим значенням передекспоненційного множника.

Не відповідає класичним уявленням також той факт, що спричинене УВ зменшення швидкості окиснення алмазу відбувається за істотного зменшення енергії активації. Можливо, це пов'язано з гетерогенністю реакції і з наявністю надрівноважної концентрації дефектів у зразку. Зменшення уявної енергії активації гетерогенних процесів може спостерігатися в тому випадку, коли кількість активних центрів на поверхні твердого реагенту не залишається незмінною при зростанні температури, як це передбачається в рівнянні Арреніуса, а зменшується. В цьому випадку одночасно спостерігається і зменшення передекспоненційного множника.

Висновки

Обробка зразка наноалмазу марки АСУД 75 ультразвуковим випромінюванням призводить до зменшення швидкості десорбції CO₂ з поверхні наноалмазу при високих температурах, породжує енергетичну неоднорідність кристалів за рахунок зменшення кількості дефектів, сприяє підвищенню термостійкості в атмосфері повітря як на початковій, так і на подальших стадіях процесу його взаємодії з киснем.

Література

1. Влияние микроколичеств примесей ультрадисперсного алмаза на кинетику его окисления / Г. П. Богатырева, В. Я. Забуга, Г. Г. Цапюк, А. Н. Кузьмич // Сб. науч. труд. 7-й Междунар. конф. «Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения». – Судак, 2004. – С. 107–110.
2. Influence of Surface Modification of Nanodispersed Diamond on its Thermostability / G. P. Bogatyreva, M. A. Marinich, A. N. Panova, G. A. Bazaliy and G. G. Tsapyuk // Тез. докл. Междунар. конф. «NanoCarbon & NanoDiamond 2006», St.Petersburg, 2006. – С. 77.
3. Термостійкість нанопорошків синтетичного алмазу детонаційного синтезу різних методів вилучення / Г. П. Богатирьова, В. Я. Забуга, Г. Г. Цапюк, А. М. Панова та інші. // Сб. научн. труд. 10-й Междунар. конф. «Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения». – Судак, 2007. – С. 333–339.

4. Кинетика низкотемпературного окисления угля для модели “уголь в стаканчике” / В. Я. Забуга, Г. Г. Цапюк, Д. Ф. Даценко, Л. П. Долинская // Химия твердого топлива. – 1983. – № 4, стр. 48 – 51.
5. Макрокінетика окиснення сажі / В. Я. Забуга, Г. Г. Цапюк, В. Л. Бударин, В. К. Яцимирський // Укр. хім. журн. – 2003. – т. 69. – № 9, стр.22 – 26.

Надійшла 23.05.08