

Работа по изучению ДНА выполнялась в рамках Госконтракта № 02.523.11.3003 от 16 мая 2007 г.

Литература

1. Yurjev G. S. Structural analysis of detonation nanodiamonds inclusive of core/shell hybrids. In: Diamond and Related Materials Research. Ed. Shimizu S. – N–Y.: Nova Science Publishers Inc., 2008. – P 151–179.
2. Гусев А. И., Ремпель А. А. Нанокристаллические материалы. – М.: Физматлит, 2001. – 222 с.
3. Международная заявка PCT/RU 2005/000686. МКИ CO1B31/06, (Международная заявка PCT/RU 2005/000686. Наноалмаз и способ его получения / В.Ю. Долматов. – Приоритет от 30.12.2005 г. (WO 2007/078210 от 12.07.2007)). (Пат. РФ №2348580. Наноалмаз и способ его получения / В.Ю. Долматов – Приоритет от 30.12.2005, зарег. 10 марта 2009.).
4. Международная заявка PCT/RU 2005/000685. МКИ (Международная заявка PCT/RU 2005/000685. Алмаз-углеродный материал и способ его получения/ В.Ю. Долматов. – Приоритет от 30.12.2005 г., (WO 2007/078209 от 12.07.2007.)).
5. Shames A. I. et al. Defects and impurities in nanodiamonds: EPR, NMR and TEM study // J. Phys. Chem. Sol. – 2002. – **63**, N 11. – P. 1993–2001.
6. Chen P. W. et al. Spherical nanometer-sized diamond obtained from detonation // Diamond Related Mat. – 2000. – **9**, N 9–10. – P. 1722–1725.
7. Юрьев Г. С., Долматов В. Ю., Косов А. В. Рентгеноструктурный анализ ДНА с использованием синхротронного излучения: определение параметров кристаллической решетки, размера нанокристаллов и компьютерное моделирование. Сб.: Породоразрушающий металлообрабатывающий инструмент, технология его изготовления. – Киев: ИСМ им. Бакуля В.Н. НАН Украины, 2008. – Вып. 11. – С. 261–267.
8. JPDS-DIA. – **41**, N 1487.
9. ICSD No 36314, Claassen A.A. The scattering power of oxygen and iron for X-Rays. // Proceedings of the Physical Society, London. – 1926. – **38**. – P. 482–487.
10. ICSD No2863. Haser R., Pierrot M. Etude structurale de la serie des hexacyanoferrates(II,III) d'hydrogene: H_{3+x} (Fe(II)_x Fe(III)_{1-x} (C N)₆)(H₂ O)_y. III. La phase rhomboedr. R, H(II)0.6 Fe(II)3.6 Fe(III)0.4 (C N)₆ (H₂ O)_{1.6} // Acta Crystallographica B.– 1972.– 28.– P. 2542-2547. – (ICSD N 2863).

Поступила 29.05.09

УДК 621.921.343

А. М. Панова¹, Г. П. Богатирьова¹, д-р. техн. наук, В. Я. Забуга², Г. Г. Цапюк², кандидати
хімічних наук, А. М. Катруша¹, канд. техн. наук, Н. О. Шевченко², І. В. Пшенична²

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

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Україна

ВПЛИВ НЕМЕТАЛЕВИХ СПОЛУК НА ТЕРМОСТІЙКІСТЬ ПОРОШКІВ НАНОАЛМАЗУ ДЕТОНАЦІЙНОГО СИНТЕЗУ

Catalytic influence of ammonium chloride on thermal resistance nanodiamond powders has been examined. Increase of sample speed oxidation, with was pretreated by NH₄Cl solution, com-

pared with oxidation of initial powder ASUD 75 descend according to lowering activation energy, but not subject to pre-exponential factor.

Останнім часом наноалмаз та композиційні матеріали на його основі становлять інтерес для науковців та виробників в багатьох галузях. Особливу увагу приділяють дослідженню їх фізико-хімічних властивостей з метою подальшого застосування.

Однією з найважливіших характеристик порошків наноалмазу, що визначають їх ефективне використання в різних технологіях, є термостійкість, тобто здатність наноалмазу зберігати сталими хімічну будову та фізичні властивості в умовах високих температур [1]. Стійкість алмазу залежить від хімічного характеру середовища перебування, тобто не лише від міцності зв'язків між атомами карбону в кристалічній ґратці алмазу, а й від хімічної здатності вступати в реакцію з компонентами цього середовища.

При дослідженні термостійкості алмазних порошків в основному розглядають каталітичний вплив металевих сполук на процес їх окиснення [2, 3, 4]. Необхідно приділити особливу увагу впливу неметалевих сполук, що можуть адсорбуватись на поверхні наноалмазу [5]. Раніше було показано, що на початковий етап його окиснення мають вплив оксигенвмісні функціональні групи [6, 7].

Метою даної роботи було дослідити вплив неметалевих сполук, що не містять атомів Оксигену та возгоняються за температур окиснення наноалмазу, на термостійкість порошків наноалмазу в атмосфері повітря.

Методи та методики дослідження

Дериватографічним методом визначали температури початку окиснення зразків та порівнювали процеси окиснення в неізотермічних умовах.

Для дослідження кінетики окиснення алмазних порошків, було застосовували методику із застосуванням моделі зразка "алмаз в циліндричному стаканчику" та гравіметричного методу, яка дозволяє враховувати режими процесів.

Результати і їх обговорення

Досліджуваним зразком був нанопорошок алмазу марки АСУД-75(алмаз синтетичний ультрадисперсний з вмістом алмазної фази 75 %) (далі – зразок 1).

Зразок 2 отримували із зразка 1 шляхом нанесення 1% NH_4Cl із водного розчину під дією ультразвуку, та висушування до постійної маси при температурі 423 К.

Обробка порошку наноалмазу марки АСУД 75 хлоридом амонію призводить до суттєвих змін в процесі його окиснення. На кривих втрати маси з'являються три яскраво виражені ділянки (рис. 1). Температура початку окиснення зразка 2 значно нижча за температуру початку окиснення зразка 1.

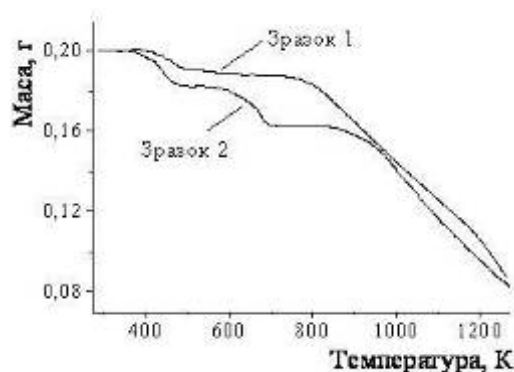


Рис. 1. Криві втрати маси зразків, отримані дериватографічним методом

Кінетичні криві окиснення зразка 2 схожі на кінетичні криві зразка 1 (рис. 2). Дещо більша, ніж у зразка 1, початкова втрата маси може бути пов'язана з наявністю на алмазі не

лише адсорбованої води та інших летких сполук, але й залишків хлориду амонію, який возгоняється при температурі досліджу.

Розрахунок констант швидкості проводили виходячи з рівняння кінетичної кривої (2), що отримували шляхом інтегрування макрокінетичного рівняння (1), яке враховує вплив на швидкість реакції перенесення кисню до зовнішньої поверхні зразка (параметри A і G), перенесення кисню всередині зразка до реагуючої поверхні часточок вугілля (параметр A^*) та швидкості взаємодії молекул кисню з поверхневими атомами вуглецю (константа швидкості k).

$$W = -\frac{dg}{dt} = \frac{C_0}{\frac{G-g}{A} + \frac{1}{\sqrt{kA^*} \operatorname{th}\left(g\sqrt{\frac{k}{A^*}}\right)}} \quad (1)$$

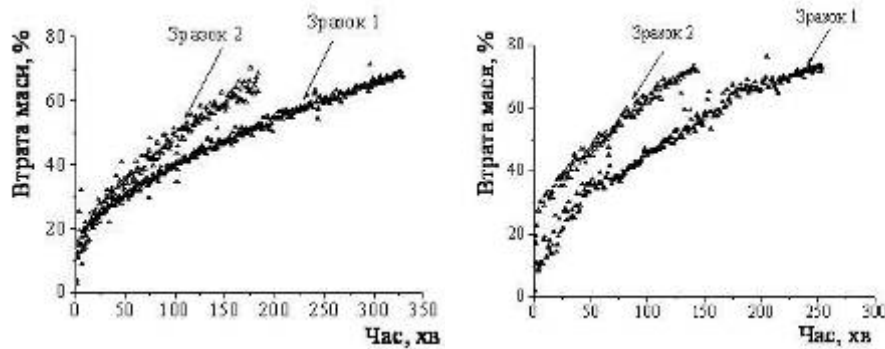


Рис. 2. Кінетичні криві втрати маси зразків за температур:
а – 763К; б – 773К

$$t = t_i + \frac{(g_1 - g) \left(G - \frac{g_1 + g}{2} \right)}{AC_0} + \frac{1}{kC_0} \ln \frac{\operatorname{sh}\left(g_1 \sqrt{\frac{k}{A^*}}\right)}{\operatorname{sh}\left(g \sqrt{\frac{k}{A^*}}\right)} \quad (2)$$

де g_1 і g – вихідна і поточна маси зразка, г; C_0 – концентрація кисню в газі, моль/см³; k – константа швидкості реакції, см³/хв·моль; G – макрокінетичний параметр (ефективна ємність стаканчика), г, A і A^* – дифузійні сталі у газовій фазі та всередині зразка, відповідно, г²·см³/хв·моль, t_i і g_1 – момент часу, хв., і маса зразка, г, в першій точці оброблюваного відрізка кінетичної кривої.

Збільшення швидкості окиснення зразка 2 в 1,5 раза порівняно зі зразком 1 відбувається за рахунок зниження енергії активації, а не за рахунок передекспоненційного множника, який при цьому навіть зменшується на два порядки (табл. 1).

Зазначені особливості кінетики окиснення зразка 2 узгоджуються з уявленнями про каталітичну природу підвищення швидкості реакції: на поверхні кристаликів цього зразка може міститися додаткова, порівняно невелика кількість активних центрів, на яких реакція відбувається із значно нижчою енергією активації.

Якщо припустити, що у зразка 2, порівняно із зразком 1, на поверхні є додаткова кількість більш активних центрів, і ступінь заповнення ними поверхні становить η , то константи швидкості його окиснення можна виразити рівнянням (3):

$$k_{sum} = (1 - \eta)k_1^0 e^{\frac{-E_1}{RT}} + \eta k_x^0 e^{\frac{-E_x}{RT}} \quad (3)$$

Таблиця 1. Константи швидкості реакції окиснення зразків та параметри рівняння Арреніуса.

Найменування параметрів		Од. вимірювання	Значення	
			Зразок 1	Зразок 2
Константа швидкості реакції k при	763 К	см ³ /моль/хв	999	1705
	773 К		1685	2780
	783 К		3260	6285
	793 К		5745	8560
	803 К		11475	17150
	813 К		18860	19600
Енергія активації, E		кДж/моль	310 ± 20	285 ± 40
Передекспоненційний множник, k_0		см ³ /моль/хв	1,5 · 10 ²⁴	4,6 · 10 ²²

Рівняння (3) означає, що на $(1-\eta)$ частині поверхні зразка 2 відбувається реакція з такими ж передекспонентою k_1^0 і енергією активації E_1 , як і у зразка 1 (див. табл.1). На частині ж поверхні η реакція характеризується параметрами, позначеними k_X^0 і E_X . Експериментально визначається константа швидкості сумарного процесу k_{sum} , її значення при різних температурах наведені в таблиці 2. Підставивши в рівняння (3) значення k_1^0 і E_1 , із таблиці 1, а також $k_{sum,i}$ при різних T_i , і задавши певне значення θ , можна визначити параметри Арреніуса додаткового каталітичного процесу k_X^0 і E_X . Здійснювали це шляхом мінімізації цільової функції $F2$.

$$F2 = \sum_{i=1}^n \left(1 - \frac{k_{sum,i}}{(1-\eta)k_1^0 e^{-\frac{E_1}{RT_i}} + \eta k_X^0 e^{-\frac{E_X}{RT_i}}} \right)^2 \quad (4)$$

де n – кількість констант $k_{sum,i}$ при відповідних температурах T_i . Розраховані параметри наведені в таблиці 2.

Константи швидкості, розраховані за рівнянням (3) з використанням даних таблиці 2, а також k^0 і E таблиці 1, практично збігаються з величинами констант в таблиці 1, що свідчить про можливість запропонованого пояснення підвищення хімічної активності наноалмазу після його обробки хлоридом амонію. Енергія активації E_X , як і належить каталітичному процесу, менша, ніж некаталітичного E_1 . На два порядки меншим у гіпотетичного каталітичного процесу є також передекспоненційний множник. Це означає, що кількість центрів реакції з участю каталізатора в сто разів менша, ніж центрів реакції без каталізатора.

Таблиця 2. Можливі значення параметрів рівняння Арреніуса каталітичної складової процесу окиснення зразка 2 при різних прийнятих значеннях ступеня заповнення поверхні алмазу каталізатором.

η	$k_{X,min}^0 \cdot 10^{-19}$	$E_{X,min}$	$k_{X,iter}^0 \cdot 10^{-20}$	$E_{X,iter}$
0,05	0,4	210	2,3	221
0,1	0,5	215	2,4	225
0,15	0,8	220	3,2	229
0,2	1,2	225	4,3	233
0,25	1,8	228	5,9	236

Висновки

Обробка зразка наноалмазу марки АСУД 75 хлоридом амонію призводить до зниження термостійкості в атмосфері повітря та до значних змін у процесі його окиснення за рахунок невеликої кількості каталітичних домішок на його поверхні, на яких реакція відбувається з меншою енергією активації.

Література

1. Химическая энциклопедия: в 5 т. / Под ред. Н. С. Зефирова. – М.: БРЭ, 1995. – Т. 4. – С. 546–547.
2. Экспериментальное и теоретическое исследование окисления микропорошков алмаза методом микро-ДТА. О. Н. Бреусов, В. М. Волков, В. Н. Дробышев, В. Ф. Таций.– Взаимодействие алмазов с жидкими и газовыми средами. – сб. науч. тр. – К., 1984. – С. 19–51
3. Влияние катализаторов на взаимодействие алмазов с газовыми и жидкими средами. А. П. Руденко, И. И. Кулакова, В. Л. Скворцова и др. // Взаимодействие алмазов с газовыми и жидкими средами. – сб. науч. тр. – К., 1984. – С. 58 – 74.
4. Влияние микроколичеств примесей ультрадисперсного алмаза на кинетику его окисления / Г. П. Богатырева, В. Я. Забуга, Г. Г. Цапюк, А. Н. Кузьмич // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – сб. науч. тр. – 2004. – С. 107–110.
5. Кулакова И. И. Модифицирование детонационного наноалмаза: влияние на физико-химические свойства. // Рос. хим. журн. – 2004 – т. XLVIII. – № 5. – С. 97–106.
6. 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 // NanoCarbon & NanoDiamond 2006. – тез. докл. – St.Petersburg. – 2006. – P. 77.
7. Влияние модифицирования поверхности нанодисперсных алмазов на их термостойкость / Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, В. Я. Забуга, Г. Г. Цапюк, А. Н. Панова, Г. А. Базалий // Сверхтвердые материалы. – 2008. – № 5.

Поступила 13.04.09

УДК 678.675

А. И. Буря¹, канд. тех. наук, А. И. Шерстюк¹, В. Н. Ивашенко²

¹Днепропетровский государственный аграрный университет, Украина

²ООО НПП «SINTA» г. Харьков, Украина

ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АРОМАТИЧЕСКОГО ПОЛИАМИДА

With the aim of expanding the range of fillers improving APA properties, we have chosen superdispersed diamonds (SDD) which combine high stability, hardness, good electricity and heat conductivity, on the one hand, and the developed chemically active surface of circular particles, on the other hand.

SDD (4 – 6 nm) in the amount of 0.2, 0.5, 1.0 mass % were introduced into APA phenilon C-2 within the rotating electromagnetic field with the help of ferromagnetic particles which were later removed from the prepared composition by means of mechanic separation.

As the testing results have shown, the concentration dependence of the elaborated nanocomposites reaches its maximum at SDD content of 0.5 mass %. At the optimum filler content the yield strength and the coefficient of elasticity at compression reach the values of 232.3 (225.9 for phenilon) and 2926.9 (2822.4) MPa correspondingly.