

А.Г.СЫРКОВ, *д-р техн. наук, профессор, syrkovandrey@mail.ru*

Л.А.ЖУРЕНКОВА, *студентка, lуска31drum@mail.ru*

В.Ф.ТУФРИКОВА, *студентка, 328 90 19*

И.В.ПАНТЮШИН, *аспирант, vanpiv@rambler.ru*

Санкт-Петербургский государственный горный университет

A.G.SYRKOV, *Dr. in eng. sc., professor, syrkovandrey@mail.ru*

L.A.ZHURENKOVA, *student, lуска31drum@mail.ru*

V.F.TUFRIKOVA, *student, 328 90 19*

I.V.PANTIUSHIN, *post-graduate student, vanpiv@rambler.ru*

Saint Petersburg State Mining University

ДВА ПОДХОДА К ПОЛУЧЕНИЮ ПОВЕРХНОСТНО-НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОВ: ТВЕРДОТЕЛЬНЫЙ ГИДРИДНЫЙ СИНТЕЗ И АДсорбЦИОННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ

В данной работе экспериментально обоснована методика наноструктурного модифицирования поверхности металла, базирующаяся на последовательной и смесевой обработке порошка алюминия парами различных катионоактивных препаратов, а также изучены возможности твердотельного гидридного синтеза наноструктурированных металлов с использованием на первой стадии восстановления паров гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости (ГКЖ).

Ключевые слова: порошок алюминия, модифицирование поверхности, твердотельный гидридный синтез, адсорбционное модифицирование.

TWO APPROACHES TO RECEPTION SURFACE NANO-STRUCTURED METALS: SOLID-STATE HYDRIDE SYNTHESIS AND ADSORPTIVE MODIFYING

In this work the technique of nano-structured surface modification of metal based on sequential and mixed treatment aluminum powder with steams of different cationic tensides was experimentally proved. Also possibilities of solid-state hydride synthesis nano-structured metals with using at the first stage of restoration steams of hydrophobizing silicon-organic liquid were studied.

Key words: aluminum powder, surface modifying, solid-state hydride synthesis, adsorptive modifying.

Среди подходов к получению поверхностно-наноструктурированных твердых материалов в последнее время хорошо зарекомендовал себя метод адсорбционного модифицирования. Настоящая работа посвящена дальнейшему развитию этого метода, в том числе, комбинаций его с другими перспективными методами синтеза новых наноматериалов, применяя необычные бифункциональные реагенты.

Исходный материал, используемый для адсорбционного модифицирования, – алюминевый порошок ПАП-2 (ГОСТ 5494-71), который относится к классу пудр. Этот порошок был поверхностно модифицирован в газовой среде парами алкамона: А (ГОСТ 10106-75),

триамена – Т (ТУ-6-14-10-59-83) и ГКЖ – гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости ГКЖ-94 со структурным звеном RSiH , где $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ (ГОСТ 10834-76) [2], при комнатной температуре.

Данные, приведенные в работе [1], обосновывают и количественно характеризуют адсорбцию катионоактивных препаратов, происходящую при газофазной обработке алюминиевой пудры ПАП-2 парами Т и А при комнатной температуре. Азот и сера входят в состав исходных наносимых катионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) в эквимольном соотношении и отсутствуют (в отличие от кислорода и углерода) в составе ПАП-2. Поэтому по содержанию N и S в модифицированных порошках можно судить об адсорбции А или Т. Так, содержание серы в модифицированном образце (см. таблицу) закономерно возрастает при переходе от однослойной обработки (триаменом или алкамоном) к двухслойной последовательно триаменом и алкамоном (образец $\text{Al}^{\text{II}}/\text{T}/\text{A}$).

Содержание S и N в образцах на основе Al-пудры (Al^{II}) по данным РФЛА

Образец	$\text{Al}^{\text{II}}_{\text{исх}}$	$\text{Al}^{\text{II}}/\text{T}$	$\text{Al}^{\text{II}}/\text{A}$	$\text{Al}^{\text{II}}/\text{T}/\text{A}$
[S], мас. %	–	0,40	0,22	0,81
[S], ат. %	–	0,21	0,12	0,43
[N], ат. %	–	0,22	0,13*	0,42

*Содержание азота, соответствующее плотному монослою на Al^{II} , по данным БЭТ – 0,14 ат. %

Рассматриваемый метод оперирует с реальной поверхностью промышленных порошков металлов. Она, как правило, окислена, что мешает образованию химических связей нанесенной нанопленки с исходным металлом по всей поверхности. Это осложнение можно устранить, используя идеологию твердотельного гидридного синтеза металлов.

Твердотельный гидридный синтез основан на восстановлении в открытой проточной системе и по заданной программе твердых соединений металлов летучими термостойкими элементо-водородами (NH_3 , CH_4 , SiH_4 , $\text{CH}_3\text{SiHCl}_2$ и др.) [3, 4].

Исходные реагенты для твердотельного гидридного синтеза: твердые дихлориды, монооксиды Ni, Cu квалификации не ниже ХЧ; ГКЖ – восстановитель-модификатор на первой стадии синтеза; CH_4 (газ) (ТУ 51-841-87) – реагент для восстановительной термообработки на второй стадии синтеза.

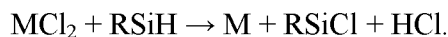
Принципиальная схема установки для твердотельного синтеза с использованием перечисленных модификаторов и CH_4 (природного газа) приведена на рисунке. Ее особенность состоит в том, что она позволяет на любой стадии синтеза проводить обработку твердой фазы парами алкамона и триамена – катионных ПАВ.

В данной работе впервые проведены опыты по использованию на первой стадии восстановления паров ГКЖ вместо паров метилдихлорсилана. Мы обратили внимание, что в структуре ГКЖ есть SiH -группа, благодаря чему его можно использовать как восстановитель и одновременно как модификатор поверхности. Помимо академической новизны, преимущество такого подхода связано с меньшей токсичностью ГКЖ, поскольку он не содержит в своей структуре хлора.

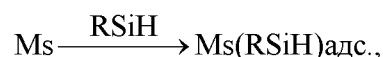
При восстановлении твердого хлорида никеля или меди на I стадии выделяется металл (доказывается рентгенографически и ферромагнетизмом Ni-порошка) и одновременно с этим происходит процесс модифицирования поверхности металла за счет адсорбции избытка восстановителя.

Схема восстановления до металла из MCl_2 в парах ГКЖ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Cu}$) следующая:

I стадия. Восстановление до металла из хлорида

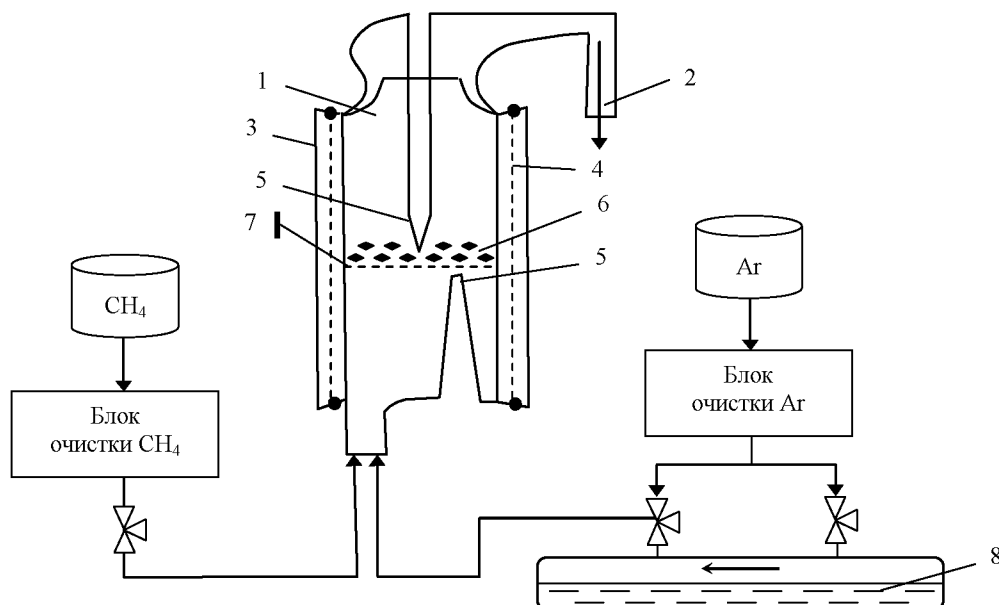


Модифицирование поверхности металла в процессе восстановления:



где Ms – атом металла на поверхности; $(\text{RSiH})_{\text{адс.}}$ – адсорбированный ГКЖ.

Последующая обработка метаном приводит к формированию на металлической

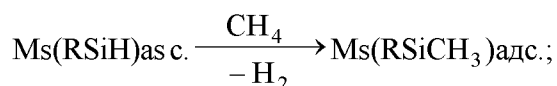
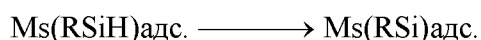


Установка для твердотельного синтеза с реактором проточного типа

1 – реактор; 2 – поток отходящих газов; 3 – теплоизоляционный кожух; 4 – нагревательный элемент; 5 – термодатчики; 6 – образец (металл или хлорид металла); 7 – сетка; 8 – модификатор (ГКЖ, А, Т)

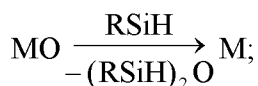
поверхности тончайшей (не более 5 нм по толщине [4]) защитной кремнийкарбидсодержащей пленки. Измеренная коррозия образцов на воздухе (900 °C, 100 ч) составляет 0,1-0,4 мкг/см².

II стадия. Восстановительная термообработка поверхности в среде метана (природного газа):

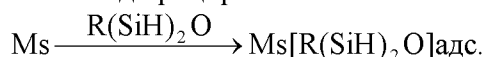


Схемы восстановления до металла (подтверждается рентгенографически и ИК-спектрами) из оксида и модифицирования поверхности в парах ГКЖ:

- восстановление до металла из оксида



- модифицирование поверхности



Инфракрасные спектры твердого продукта взаимодействия CuO с ГКЖ свидетельствуют об адсорбции молекул ГКЖ на металле и подтверждают наши схемы реак-

ций. После обработки в метане (600 °C) исчезает полоса колебаний 625 см⁻¹, приписываемая связям Cu–O в исходном оксиде Cu (II). После обработки CuO в парах ГКЖ на первой стадии синтеза в спектре порошка появляются пики при 1270, 775 см⁻¹, что доказывает наличие в образце Si–C-связей адсорбированного ГКЖ. Наблюдается полоса валентных колебаний связей Si–H с частотой 2340 см⁻¹. По данным ИК-спектров последующая обработка в метане особой чистоты (600 °C) приводит к разрушению Si–H-связи и снижению интенсивности полосы колебаний метильных групп. Сохраняются пики Si–C-групп и два пика Si–O-связей (1160, 1060 см⁻¹).

Выводы

1. Разработан метод модифицирования металлов путем нанесения органогидридсилоксанов и катионных поверхностно-активных веществ из их паров на порошки металлов. Метод включает поочередное наплавление триамона и алкамона – ПАВ с сильно отличающимися по размеру углеводородными радикалами у атома азота.

2. Экспериментально обоснован экологически приемлемый способ твердотельного гидридного синтеза термо- и химически стойких порошков металлов с защитной кремнийкарбидсодержащей нано пленкой на поверхности с использованием на первой стадии синтеза восстановителя-модификатора в виде паров гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости ГКЖ-94.

ЛИТЕРАТУРА

1. Быстров Д.С. Наноструктурное регулирование реакционной способности и антифрикционных свойств поверхности алюминия и стали: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. СПб, 2009. 22 с.
2. Водоотталкивающие свойства наноструктурированных металлических порошков на основе алюминия / А.Г.Сыркин, Д.С.Быстров, Л.А.Журенкова и др. // Цветные металлы. 2009. № 2. С.79-82.
3. Кластеры, структуры и материалы наноразмера: инновационные и технические перспективы / Под ред.

И.Н.Белоглазова / М.И.Меретуков, М.И.Цепин, С.А.Воробьев и др. М., 2005. 128 с.

4. Syrkov A.G. Methods physics and chemistry in obtaining of nanostructured metallic materials and nanotribology // Nonferrous Metals. Nanostructured Metals and Materials. 2006. N 4. P.12-18.

REFERENCES

1. Bystrov D.S. Nanostructure regulation of reactivity and anti-friction properties of the surface of aluminum and steel: The authors summary of the masters chemical. Saint Petersburg. 2009. 22 p.
2. Water-repellent properties of nanostructured metal powders based on aluminum / A.G.Syrkov, D.S.Bystrov, L.A.Zhurenkova et al // Non-ferrous metals. 2009. N 2. P.79-82.
3. Clusters, nanoscale structures and materials: innovative and technical perspective / Edit. by I.N.Beloglazov / M.I.Meretukov, M.I.Tsepin, C.A.Vorob'ev et al. Moscow, 2005. 128 p.
4. Syrkov A.G. Methods physics and chemistry in obtaining of nanostructured metallic materials and nanotribology // Nonferrous Metals. Nanostructured Metals and Materials. 2006. N 4. P.12-18.