УДК 544.72:538.9

Л.А.ЖУРЕНКОВА, *студентка, ассистент профессора, тел.+7(812)-904-640-35-74*
Т.Г.ВАХРЕНЕВА, *студентка, tahioxa87@mail.ru*
А.Г.СЫРКОВ, *д-р техн. наук, профессор, syrkovandrey@mail.ru*
В.В.ТАРАБАН, *канд. физ.-мат. наук, доцент, тел.+7(812)-921-986-21-83*
Санкт-Петербургский государственный горный институт (*технический университет*)

L.A.ZHURENKOVA, *student, professor's assistant, +7(812)-904-640-35-7*
T.G.VAKHRENEVA, *student, tahioxa87@mail.ru*
A.G.SYRKOV, *Dr. in eng. sc., professor, syrkovandrey@mail.ru*
V.V.TARABAN, *PhD in phys.& math, associate professor, +7(812)-921-986-21-83*

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ВОДООТТАЛКИВАЮЩИХ СВОЙСТВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ АЛЮМИНИЯ

Установлены закономерности изменения водоотталкивающих свойств металлических порошков на основе алюминия в зависимости от программы наноструктурного модифицирования поверхности металла; выявлены ряды усиления гидрофобности образцов. Лучшие образцы на основе алюминиевой пудры обладают адсорбцией воды в 2-3 раза ниже, чем исходная пудра ПАП-2. Впервые с привлечением современных физических методов (EDX-спектроскопия и РФлА) доказана и количественно охарактеризована адсорбция катионоактивных препаратов на уровне 0,3-0,6 %, происходящая при газофазной обработке поверхности металла парами триамона и алкамона.

Ключевые слова: порошок на основе алюминия, поверхностное модифицирование, адсорбция, гидрофобизация, катионный ПАВ.

REGULARITIES OF CHANGE OF WATER-REPELLENT PROPERTIES OF THE NANOSTRUCTURED METAL POWDERS ON THE BASE OF ALUMINIUM

Regularities of change of water-repellent properties of metal powders on the basis of aluminium depending on the program of nano-structural surface modifying are studyed. The rows of increase of water-repellent properties of modified aluminium on the base of coarse-dispersed and high-dispersed (PAP-2) powders are obtained. Several specimens excelling initial hydrohobic PAP-2 in its water-repellent capacity are found out. The research uses the methods of XP-, EDX- spectroscopy and gravimetry.

Key words: aluminium powder, surface modifying, adsorption, hydrophobity, cationic tensides.

Дисперсные порошки металлов являются весьма перспективными материалами, а методы их нанометрической обработки – определяют прогрессивные направления современной науки и техники [1, 3, 6]. Реальная поверхность большинства металлов достаточно гидрофильна, что ведет к слеживаемости и окислению их порошков при хранении и использовании [1, 2]. Поскольку гидрофобизация поверхности металла определяет его водоотталкивающие свойства и реакционную способность, изучение взаимодействия паров воды с металлической поверхностью имеет фундаментальное значение для понимания механизма процесса окисления металла во влагосодержащей атмосфере [4].

Эксикаторным методом были исследованы водоотталкивающие свойства металлических порошков алюминия на основе пудры $Al^{П}$ (ПАП-2, ГОСТ 5494-71) и более грубодисперсного алюминиевого порошка (ГОСТ 48-58-43), который используется в электронной

промышленности. Исходные порошки были поверхностно модифицированы в газовой среде парами алкамона – А (ГОСТ 10106-75), триамона – Т (ТУ-6-14-10-59-83) и – гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости ГКЖ-94 (ГОСТ 10834-76). Анализ состава поверхности образцов проводился с помощью аналитической приставки EDAX TSL методом EDX-спектроскопии (Electronic Dispersive X-ray Spectroscopy). Поверхность образцов также исследовали методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе Escalab 220 iXL (Университет Лейпцига).

При изучении состава образцов методом EDX-спектроскопии и рентгенофлюоресцентным анализом (РФлА, прибор Explorer) установлено, что исходный образец на основе ПАП-2 не содержит ни серы, ни азота. У модифицированных образцов обнаруживается азот и сера, и их мольное отношение близко к отношениям в наносимых исходных ПАВ (табл.1).

Таблица 1

Содержание адсорбированных на металле азота и серы по данным разных физических методов

Образец	EDX-спектроскопия, атомарное содержание элементов, %		РФлА, массовая доля S, %	Отношение N/S
	N	S		
$Al^{п}$	–	–	–	–
$Al^{п}$/Т/А	0,55	0,43	0,81	1,27
$Al^{п}$/(А+Т)	0,32	0,59	1,1	0,54

Атомарное содержание химических элементов в составе полученных образцов по данным EDX-спектроскопии при разной энергии луча следующее, %:

Энергия облучения, кВ	6	20
Элемент		
Al	89,6 / 92,1	55,9 / 82,6
O	7,06 / 4,88	6,21 / 7,41
C	2,76 / 2,72	37,9 / 10
N	0,55 / 0,32	0 / 0

Примечание. В числителе и знаменателе соответственно для образцов $Al^{п}$/Т/А и $Al^{п}$(А+Т)

Из приведенных данных следует, что весь азот сосредоточен в поверхностном слое образцов, поскольку он обнаруживается только при низкой энергии луча (поверхностно чувствительный режим), при высокой же энергии луча, отвечающей 20 кВ, азот в составе образцов не фиксируется.

Измеренные РФЭ-спектры и энергии связи электронов уровней химических элементов в поверхностном слое имеют фундаментальное значение для характеристики новых синтезированных наноструктурированных металлических материалов. В частности, исходной алюминиевой пудре присущ дуплет пиков Al2p (74,4 и 74,8 эВ) и дуплет пиков (72,0 и 72,4 эВ), которые практически не изменяются после обработки модификаторами и парами воды.

Относительное изменение массы образцов на основе грубодисперсного алюминия после недели выдержки над парами воды ($p_{H_2O} / p_0 = 96$ %) в эксикаторе при температуре (20±2) °С следующее:

Образец	$\Delta m/m$, %
Al/Т/А	0,55
Al/(А+Т)	0,79
Al/Т	1,26
Al/ГКЖ	2,00
Al/А	2,01

Из приведенных данных следует, что при обработке парами воды около 20 °С для образцов на основе алюминиевого порошка наименьший прирост массы (лучшие водоотталкивающие свойства) имеет образец с триамоновым подслоем Al/Т/А. В зависимости от программы наноструктурного модифицирования поверхности порошка алюминия, поглощение (адсорбция) паров воды возрастает и, соответственно, водоотталкивающие свойства образцов изменяются следующим образом:

$$\underset{\text{Усиление водоотталкивающих свойств}}{\xleftarrow{\text{Al/Т/А} < \text{Al(А+Т)} < \text{Al/Т} < \text{Al/ГКЖ} \approx \text{Al/А}}} . \quad (1)$$

Относительное изменение массы образцов на основе алюминиевой пудры (ПАП-2) после недели выдержки над парами воды ($p_{H_2O} / p_0 = 98$ %) в эксикаторе при температуре (20±2) °С следующее:

Образец	$\Delta m/m$, %
$Al^{п}$/ГКЖ	0,10
$Al^{п}$/(А+Т)	0,13
$Al^{п}$/Т/А	0,16
$Al^{п}$/Т	0,17
$Al^{п}$/А	0,22
$Al^{п}$	0,23

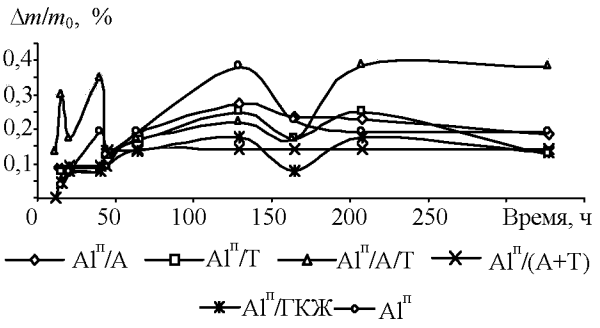
Для порошка алюминия на основе ПАП-2 ряд усиления водоотталкивающих свойств образцов получился несколько иным:

$$\underset{\text{Усиление водоотталкивающих свойств}}{\text{Al/ГКЖ} < \text{Al(А+Т)} < \text{Al/Т/А} \le \text{Al/Т} < \text{Al/А} \le \text{Al}} \quad (2)$$

Это связано с наличием стеариновой нанопленки на поверхности пудры, которая наносится в заводских условиях (подробнее механизм влияния пленки на гидрофобность описан в статье [6]). В ряду (2) лидерами по гидрофобности являются образец, обработанный парами ГКЖ, и образец со смесевой обработкой катионоактивными препаратами (А+Т). Местоположение каждого конкретного образца в рядах (1) и (2) в значительной мере подчиняется тенденции: при прочих равных условиях из двух факторов, важных для достижения максимальных водоотталкивающих свойств поверхности (гидрофобности модификатора и его адгезии к твердой подложке), последний фактор является решающим [2, 3]. По нашим данным, образец с триамоновым подслоем Al/Т/А обладает самой высокой энергией взаимодействия азота из нанесенной нанопленки с металлом. В ряду (1) этот образец – лидер. В ряду (2), по-видимому, взаимодействие нанесенной нанопленки с металлом ослабляется промежуточной пленкой стеарина, которая лучше взаимодействует с органическими радикалами ГКЖ [2], стабилизируя и выводя в лидеры по гидрофобности соответствующую кремнийорганическую нанопленку.

Установлены, в основном, осциллирующие зависимости величины адсорбции от времени экспозиции образцов в насыщенных парах воды (см. рисунок). Опыты проводились при относительном давлении $p/p_0 \to 1$ на протяжении нескольких сотен часов, что, как правило, жестче, чем условия реальных процессов.

Примечателен образец $Al^{п}$/(А+Т), полученный обработкой смесью паров алкамона и триамона, который при продолжительности



Зависимость относительного изменения массы образцов на основе алюминиевой пудры от времени выдержки в парах воды (p/p_0 = 96÷98 %)

воздействия паров воды около 130 ч, когда наблюдается максимальная адсорбция паров воды на ПАП-2, становится лидером по гидрофобности и в последующие 200 ч обработки водой не сорбирует влагу и остается самым стабильным по свойствам из изученных образцов. Устойчивость и хорошие защитные свойства двухкомпонентной алкомон-триамоновой нанопленки на металле ранее мы наблюдали и в других окисляющих средах [3].

Полученные осцилляции, являющиеся, вероятно, отражением самоорганизации вещества в твердой фазе, в первом приближении могут быть аппроксимированы наложением логарифмической, синусоидальной и степенной функций:

$$\frac{\Delta m}{m} = k_0 + k_1 \ln(t) + k_2 t^{\alpha} \sin\left(\frac{\beta}{t^{\gamma}}\right), \quad (3)$$

где подбор констант k_0, k_1, k_2, α, β, γ осуществлялся посредством программного пакета MathCad.

Косвенно это отражает тот факт, что адсорбция (a) воды на неоднородных поверхностях

$$\frac{\Delta m}{m} = k_0 + k_1 \ln(t) \quad (4)$$

осложняется, по-видимому, специфическим для наноструктур изменением этого физико-химического свойства по гармоническому закону.

Отличия расчетных значений от экспериментальных данных по адсорбции воды (табл.2) составляют при аппроксимации по уравнению (3) для образца $Al^{п}$/Т/А в среднем не более 28 %, для образца $Al^{п}$/Т – менее 19 %,

что значительно ниже, чем при расчете по логарифмическому уравнению (4): 30-40 %.

Таблица 2

Аппроксимация экспериментальной зависимости $\Delta m/m = f(t)$ наложением различных функций для образца $Al^{II}/T/A$ (в числителе) и Al^{II}/T (в знаменателе)

t, ч	Экспериментальные данные	Расчет по уравнению	
		(3)	(4)
11,4	0,130 / –	0,190 / –	0,178 / –
20,4	0,170 / 0,080	0,218 / 0,068	0,203 / 0,062
40,2	0,345 / 0,080	0,197 / 0,123	0,231 / 0,108
64,4	0,170 / 0,165	0,209 / 0,164	0,251 / 0,140
129,2	0,220 / 0,251	0,220 / 0,222	0,280 / 0,188
164,3	0,170 / 0,170	0,201 / 0,135	0,290 / 0,204
208,3	0,385 / 0,251	0,388 / 0,262	0,300 / 0,220
327,0	0,380 / 0,125	0,357 / 0,149	0,319 / 0,251

Лучшие образцы на основе алюминиевой пудры обладают адсорбцией воды на уровне $(0,6\text{-}1,0)10^{-5}$ моль/(г·м^2), что в 2-3 раза ниже, чем исходная пудра ПАП-2 и высокогидрофобные полиметилсилоксановые адсорбенты ($2\cdot10^{-5}$ моль/(г·м^2)), полученные киевской школой исследователей [5].

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Бекстед М.В.* Анализ данных по времени горения частиц алюминия // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41. № 5. С. 55-60.

2. Водоотталкивающие свойства наноструктурированных металлических порошков на основе алюминия / А.Г.Сырков, Д.С.Быстров, Л.А.Журенкова и др. // Цветн. металлы, 2009. № 2. С.79-82.

3. *Меретуков М.А.* Кластеры, структуры и материалы наноразмера: инновационные и технические перспективы / М.А.Меретуков, М.А.Цепин, А.Г.Сырков. М.: Изд. дом «Руда и Металлы», 2005. 128 с.

4. *Робертс М.* Химия поверхности раздела металл – газ / М. Робертс, Ч. Макки. М.: Мир, 1981. 359 с.

5. *Слинякова И.Б.* Кремнийорганические адсорбенты. Получение, свойства, применение / И.Б.Слинякова, Т.И.Денисова. Киев: Наукова думка, 1988. 191 с.

6. Ультрадисперсные металлические порошки и их свойства / И.П.Арсентьева, Э.Л.Дзидзигури, Н.Д.Захаров и др. //Технология металлов. 2002. № 10. С. 46-48.

REFERENCES

1. *Beksted M.V.* Analyze of data of fairing of aluminium particles in time // Physics of burning and explosion. 2005. V. 41. № 5. P. 55-60.

2. *Syrkov A.G., Bystrov D.S., Zhurenkova L.A. etc.* Water-repellent properties nanostrucured metallic powders on aluminium base // Non-ferrous metals. 2009. № 2. P. 79-82

3. *Meretukov M.I., Tsepin M.I., Syrkov A.G. etc.* Nanosize clusters, structures and materials: innovation and technical perspectives. M.: Izd. Dom «Ore and Metals », 2005. 128 p.

4. *Roberts M., Makky Ch.* Chemistry of an interface metal-gas. Moscow: Mir, 1981. 359 p.

5. *Slinyakova I.B, Denisova T.I.* Siliconorganic adsorbents. Reception, properties, application. Kiev: Naukova dumka, 1988. 191 p.

6. *Arsent'eva I.P., DzidziguryE.L., Zakharov N.D. etc.* Ultradispersed metallic powders and their properties // Technology of metals. 2002. № 10. P. 46-48.

Научный руководитель д-р техн. наук, профессор *А.Г.Сырков*