

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II»

На правах рукописи

Кабиров Вадим Рафаилович



ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНО-
МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОВ С МИНИМАЛЬНЫМ УГЛЕРОДНЫМ
СЛЕДОМ

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор технических наук, профессор
Сырков А.Г.

Санкт-Петербург – 2024

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
ГЛАВА 1 АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ АСПЕКТОВ СИНТЕЗА МЕТАЛЛОВ И МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ	12
1.1 Актуальность разработки методов получения металлов с минимальными углеродным следом	12
1.2 Методы и механизм восстановления металлов газами	16
1.3 Твердотельный гидридный синтез металлов	17
1.4 Методы модифицирования поверхности промышленно-выпускаемых металлических порошков	21
1.5 Аспекты снижения эмиссии диоксида углерода при получении поверхностно-модифицированных металлов.....	33
1.6 Выводы по главе 1	36
ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	37
2.1 Исходные материалы и реагенты	37
2.2 Методика синтеза низкоуглеродных поверхностно-модифицированных металлов методом твердотельного гидридного синтеза (ТГС).....	40
2.3 Методика синтеза поверхностно-модифицированных металлов на основе промышленно-выпускаемых порошков металлов	45
2.4 Физико-химические методы исследования	46
2.5 Методы оценки антифрикционных свойств металлических материалов в составе смазок.....	49
2.6 Квантово-химическое моделирование молекул и адсорбционного взаимодействия.....	52
2.7 Выводы по главе 2.....	55
ГЛАВА 3 КОМБИНИРОВАННОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ В ХОДЕ ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ГИДРИДНОГО СИНТЕЗА МЕТАЛЛОВ И ЭМИССИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА	57

3.1 Особенности комбинированного воздействия восстановителей в ходе твердотельного гидридного синтеза металлов.....	57
3.2 Квантово-химическое моделирование молекул потенциальных восстановителей	64
3.3 Выводы по главе 3.....	66
ГЛАВА 4 АНТИФРИКЦИОННЫЕ И ВОДООТТАЛКИВАЮЩИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ АСПЕКТЫ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ	68
4.1 Водоотталкивающие и антифрикционные свойства поверхностно-модифицированных металлов.....	68
4.2 Физико-химические аспекты формирования свойств и синтеза аммониевых и кремнийорганических структур на поверхности промышленно-выпускаемых металлических порошков	80
4.3 Сопоставление свойств образцов в качестве наполнителей для органических композиций различного назначения	94
4.4 Выводы по главе 4.....	97
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	100
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	103
СПИСОК ИЛЛЮСТРАТИВНОГО МАТЕРИАЛА	116
ПРИЛОЖЕНИЕ А Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ	121
ПРИЛОЖЕНИЕ Б Акт о внедрении результатов диссертации	123
ПРИЛОЖЕНИЕ В Паспорт на ГКЖ-94	124
ПРИЛОЖЕНИЕ Г Паспорт на Алкамон ОС-2	125

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Изучение механизма физико-химических процессов, протекающих при гетерогенном восстановлении технически значимых металлов остается одной из актуальных задач современной химической науки. В последние годы особое внимание исследователей сосредоточено на детализации механизма формирования поверхностно-модифицированных металлов, содержащих хемосорбированные соединения. Весьма перспективными в этом плане показали себя метод насаивания молекул ПАВ на порошках металлов, а также твердотельный гидридный синтез (ТГС) дисперсных металлов (Ni, Fe, Cu, Zn) с гидрофобной поверхностью, основанный на восстановлении твердых соединений металлов летучими термостойкими элементводородными соединениями ($\text{Э}=\text{N}$, C, Si) в открытой проточной системе. Одним из направлений совершенствования названных методов, включая декарбонизацию при восстановлении оксидного сырья, может быть комбинированное воздействие различных восстановителей-модификаторов и модификаторов с разными электрофильно-нуклеофильными свойствами. Однако, конкретные технические решения в этом направлении и физико-химическое обоснование механизма практически не рассматривались в научной литературе. Названные методы синтеза дисперсных металлов представляют собой весьма сложные процессы, исследование которых далеко не всегда поддается инструментальному анализу, требует углубленного изучения на микро- и наноуровне, в том числе путем квантово-химического моделирования. В этой связи особый теоретический и прикладной интерес для выявления и прогнозирования физико-химических закономерностей представляют результаты квантово-химического моделирования потенциальных гидридных восстановителей для ТГС и оценка энергии взаимодействия молекул в структуре поверхностного слоя модифицированных порошков металлов.

Диссертационное исследование выполнено по программе Фонда содействия инновациям, договор № 16679 ГУ/2021, а также как часть хоздоговора №18017хд и госзадания Минобрнауки РФ по НИР №FSRW-2020-014.

Степень разработанности темы исследования

Проблемами изучения физикохимии процессов, протекающих при получении металлов, а также сопутствующих экологических аспектов, занимались многие видные ученые: Леонтьев Л.И., Попель С.И. Сизяков В.М., Бажин В.Ю. Барбин Н.М., Schenk J., Spreitzer D., Roel Michels, Yanbiao Chen, Robinius M. и др. В части получения востребованных на практике поверхностно-модифицированных металлов из оксидного сырья определенный интерес представляет идеология ТГС и возможность применения широкого спектра гидридных восстановителей и их смесей, в т.ч. на основе результатов анализа их электрофильно-нуклеофильных свойств.

Недостаточно исследованы физико-химические особенности комбинированного воздействия различных восстановителей-модификаторов при получении металлических продуктов (Ni, Cu, Fe) методом ТГС и не предложены рациональные технические решения. Кроме того, на момент начала исследования, не предпринималось попыток применения современных методик квантово-химического моделирования для оценки электрофильно-нуклеофильных свойств модификаторов и восстановителей, а также характера адсорбционного взаимодействия металл-модификатор.

Объект исследования

Процессы получения поверхностно-модифицированных металлов восстановлением соединений металлов (Ni, Cu, Fe) в условиях твердотельного гидридного синтеза и наслаиванием разноразмерных молекул на дисперсных порошках металлов.

Предмет исследования

Физико-химические особенности механизма комбинированного воздействия реагентов-восстановителей в процессах ТГС и наслаивания разноразмерных молекул на дисперсных порошках металлов.

Цель работы – на основе структурно-кинетических исследований твердотельных процессов получения металлов, включая ТГС, разработать экспериментальные подходы и технические решения для снижения эмиссии

диоксида углерода в процессе восстановления металла из оксидного сырья, а также детализировать физико-химический механизм восстановления и модифицирования металла с применением квантово-химического моделирования для улучшения антифрикционных свойств металлических продуктов.

Идея работы

Предложено комбинирование различных реагентов в процессах синтеза поверхностно-модифицированных металлов: в условиях ТГС – двух гидридных восстановителей (безуглеродного реагента (H_2) и этилгидридсилоксана) для снижения эмиссии диоксида углерода; в условиях наплаивания ПАВ – применение реагентов с различной электрофильно-нуклеофильной природой для достижения высоких гидрофобных и антифрикционных свойств.

Задачи исследования

Поставленная в диссертационной работе цель достигается посредством решения следующих задач:

1. Провести квантово-химическое моделирование молекул восстановителей металлов, применяющихся в ТГС, и молекул аммониевых ПАВ с целью определения электрофильно-нуклеофильных свойств, а также энергии взаимодействия молекул с модельной поверхностью металлов.

2. Для процесса ТГС проанализировать механизм образования диоксида углерода при восстановлении оксидного сырья углеродсодержащими восстановителями и предложить техническое решение для снижения эмиссии диоксида углерода путем последовательного восстановления сырья в парах этилгидридсилоксана (ЭГС) и в метане; подтвердить экспериментом целесообразность добавки молекулярного водорода к ЭГС на первой стадии синтеза.

3. Синтезировать поверхностно-модифицированные металлические образцы методом наплаивания ПАВ на основе промышленно-выпускаемых порошков металлов (Ni, Cu, Fe), содержащие в поверхностном слое аммониевые и кремнийорганические соединения, и измерить их сорбционные (в парах воды) и антифрикционные свойства.

4. Сравнить расчетные данные, полученные методами квантово-химического моделирования, и практически важные свойства металлических материалов: величины сорбции паров воды (моль/м²), силу и коэффициент трения в трибосистеме с маслом И-20 с добавкой синтезированных образцов.

5. Испытать и внедрить разработанные методики и синтезированные поверхностно-модифицированные металлы.

Научная новизна работы

1. Детализированы физико-химические представления о механизме эффекта комбинированного воздействия смеси гидридных восстановителей – органогидридсилоксана и водорода (не более 2,5 об. %) в условиях твердотельного гидридного синтеза, приводящего к снижению времени, необходимого для достижения высокой степени восстановления оксидов до металла (не менее 99%) и формирования поверхностных Si-C-структур; при этом наблюдается существенное снижение эмиссии парниковых газов до уровня 0,03-0,05 кг CO₂ / кг металла.

2. В программных комплексах HyperChem и Gaussian проведено квантово-химическое моделирование строения молекул-реагентов восстановителей металлов, включая ЭГС, применяющихся в ТГС, а также молекул аммониевых ПАВ и ЭГС и их гетероатомного взаимодействия с модельной поверхностью порошков металлов. Определены физико-химические характеристики адсорбции молекул модификаторов на поверхности, представляющей 18-атомный кластер металла M (111). Получены ряды усиления смещения электронной плотности для образца Cu/ЭГС, а также для образцов Cu/A и Cu/T, где электродонорными молекулами выступают А – алкамон, Т – триамон.

3. Установлено, что наибольший антифрикционный эффект и водоотталкивающие свойства достигаются в присутствии модификаторов различной нуклеофильно-электрофильной природы при наличии сильного гетероатомного взаимодействия с металлом.

Соответствие паспорту специальности

Полученные научные результаты соответствуют следующим пунктам паспорта специальности 1.4.4 «Физическая химия»: 1 – Экспериментально-теоретическое определение энергетических и структурно-динамических параметров строения молекул и молекулярных соединений, а также их спектральных характеристик; 3 – Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях; 11 – Получение методами квантовой химии и компьютерного моделирования данных об электронной структуре, поверхностях потенциальной и свободной энергии, реакционной способности и динамике превращений химических соединений, находящихся в различном окружении, в том числе в кластерах, клатратах, твердых и жидкокристаллических матрицах, в полостях конденсированных сред и белковом окружении; 12 – Физико-химические основы процессов химической технологии и синтеза новых материалов.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Данные, полученные при измерении сорбционных и трибологических характеристик дисперсных металлов (Cu, Ni, Fe), модифицированных разными методами (ТГС и наслаивание), позволяют более полно изучить физико-химические основы получения поверхностно-модифицированных металлических материалов в условиях комбинированного воздействия восстановителей и модификаторов с различными электрофильно-нуклеофильными свойствами.

2. Результаты моделирования структуры и свойств восстановителей-модификаторов названных твердотельных процессов позволяют уточнить представления о строении и локализации поверхностных соединений на металлах Cu, Ni, Fe, а также прогнозировать практически важные аспекты получения и применения новых дисперсных металлических материалов с улучшенными антифрикционными, гидрофобными свойствами, устойчивостью к химическим и энергетическим воздействиям.

3. Разработки по диссертации внедрены в компании GMS (Москва) с ожидаемым экономическим эффектом не менее 8 млн руб. и могут быть использованы для увеличения ресурса работы трансмиссии и улучшения качества смазки на основе индустриального масла И-20 промышленного оборудования предприятий-партнеров. Акт о внедрении № 8/09 от 29.09.2023 (Приложение Б).

Методология и методы исследования

В работе использованы современные методы синтеза поверхностно-модифицированных металлов, химические и физико-химические методы изучения состава, свойств и строения поверхности. Экспериментальные исследования выполнены на лабораторном и полупромышленном оборудовании. Теоретические исследования с привлечением средств и методов математического и квантово-химического моделирования.

Положения, выносимые на защиту:

1. Физико-химическое обоснование эффекта комбинированного воздействия смеси гидридных восстановителей – органогидридсилоксана и водорода (не более 2,5 об. %) в условиях твердотельного гидридного синтеза, что приводит к снижению времени, необходимого для достижения высокой степени восстановления оксидов до металла (не менее 99%) и модифицирования поверхности Si-C-содержащими структурами, а также к снижению эмиссии диоксида углерода в 2-3 раза до удельных значений 0,03-0,05 кг CO₂ / кг металла.

2. При поверхностном модифицировании промышленно выпускаемого порошка меди (ПМС-1) аммониевыми соединениями и этилгидридсилоксаном максимальный антифрикционный эффект наблюдается в образцах содержащих одновременно электрофил и нуклеофил (Т/А или А/ЭГС); существенно больший (в разы) антифрикционный эффект на дисперсных металлических продуктах ТГС (M=Cu, Fe) связывается с включением доминантного фактора – лучшей адгезии защитной карбосилоксановой пленки к металлу, что обусловлено механизмом ТГС, отсутствием естественного оксида на металле.

Степень достоверности результатов исследования

Научные положения, выводы по диссертационной работе подтверждаются данными современных физических и физико-химических методов анализа, использованием стандартизированных материалов и оборудования, а также – согласованностью полученных данных при сопоставлении с литературными источниками. Корректность выводов и рекомендаций в диссертации независимо подтверждена при практической реализации результатов работы.

Апробация результатов

Основные положения и результаты диссертации представлены на международной конференции «Фундаментальные и прикладные научные исследования: актуальные вопросы, достижения и инновации» (г. Пермь, 2024 г.), Международной конференции «Прогрессивные научные исследования – основа современной инновационной доктрины» (г. Екатеринбург, 2024 г.), Международном форуме-конкурсе молодых ученых «Проблемы недропользования» (г. Санкт-Петербург, 2015-2017, 2019 гг.), Международном симпозиуме «Нанопфизика и Наноматериалы» (г. Санкт-Петербург, 2018, 2020, 2021 гг.).

Личный вклад автора заключается в участии при постановке цели и задач диссертационного исследования, анализе зарубежной и отечественной научной литературы по теме исследования, проведении лабораторных исследований с получением экспериментальных данных и дальнейшей их математической обработкой, в интерпретации полученных результатов.

Публикации по работе

По теме диссертации опубликовано 23 печатные работы (пункты списка литературы № 17, 18, 19, 32, 43, 44, 55, 61, 62, 68, 69, 70, 85, 86, 94, 95, 96, 97, 105, 107, 110, 111, 113), в том числе в 2 статьях – в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук (далее – Перечень ВАК) и в 2 статьях – в изданиях, входящих в

международные базы данных (Scopus и Web of Science). Получено свидетельство на программу для ЭВМ (пункт списка литературы №50, Приложение А).

Структура диссертации

Диссертация состоит из оглавления, введения, 4 глав с выводами по каждой из них, заключения, списка литературы, включающего 113 наименований и списка иллюстративного материала. Диссертация изложена на 126 страницах машинописного текста, содержит 33 рисунка, 17 таблиц и 4 приложения.

ГЛАВА 1 АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ АСПЕКТОВ СИНТЕЗА МЕТАЛЛОВ И МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ

1.1 Актуальность разработки методов получения металлов с минимальными углеродным следом

В начале XXI века учеными отмечена тенденция глобального изменения климата, связываемая с антропогенной эмиссией диоксида углерода [15, 16, 76, 89]. В рамках действующих международных соглашений планируется удержать прирост средней температуры ниже 2 градусов Цельсия по сравнению с доиндустриальным уровнем [15, 19, 112]. В качестве одного из путей достижения названных экологических целей обозначено разработка и внедрение современных «зеленых» технологий, позволяющих сократить эмиссию диоксида углерода и соответствующий углеродный след продукции [16, 64, 76].

На текущий момент, снижение эмиссии диоксида углерода и повышение экологической эффективности в целом является актуальной задачей при разработке и совершенствовании процессов получения металлов. Выбросы углекислого газа и других парниковых газов при получении технически важных металлов составляют не менее 8% от мирового объема эмиссии CO₂ [15, 16, 112]. Вместе с тем, процессы извлечения металлов из руды, приводящие к выделению CO₂, широко используются на практике в индустриальном масштабе. Среднее значение эмиссии углекислого газа в промышленных металлургических процессах составляет 1,85 тонн CO₂ на 1 тонну стали. [15]. В России на технико-технологические процессы получения металлов (подготовка, транспорт, восстановление) приходится около 25% выбросов стационарных источников, что составляет около 4,4 млн. т CO₂ [15, 19, 64].



Рисунок 1.1 – Оценка углеродного следа производства железа по производственной цепочке (тонн CO₂ на тонну продукта) [15]

Снижение выбросов CO₂ – так называемого углеродного следа, при получении промышленно-значимых металлических продуктов является одной из значимых задач современной промышленности. Углеродный след принято оценивать по количеству эмитированного диоксида углерода, отнесенного на единицу продукции. Оценка углеродного следа получения металлов (Fe) по технологической цепочке позволяет сделать вывод, что наибольший вклад в углеродный след конечной продукции вносит именно стадия восстановления исходного твердофазного оксидного сырья. Вместе с тем, процессы извлечения металлов из руды, приводящие к выделению CO₂, широко используются на практике в промышленном масштабе. Наиболее распространённой и традиционной технологией, внедренной на этапе повсеместной индустриализации, является высокотемпературный (1200°C) процесс восстановления оксидного сырья твердыми углеродными реагентами в доменной печи шахтного типа. Этим способом в РФ получают более 71,5 млн т

металлической продукции в год. Углеродный след металлических продуктов составляет около 1,9 т CO₂/ т металла [28, 53 64].

Альтернативной промышленной технологией является применение газофазного восстановителя - природного газа (метана), включая конвертированный природный газ (CO+H₂) при температуре 700-850°С [15, 78, 79]. Процесс получения предполагает использование достаточно дорогостоящих катализаторов, на основе Al₂O₃, ZrO₂ с нанесенными на поверхность металлами VIII группы (ряд активности: Rh, Ru > Ni > Ir > Pd, Pt, Co) [78, 79]. Также, достаточно значительное присутствие молекулярного водорода в газовой смеси может способствовать насыщению водородом кристаллической решетки металла и газовой коррозии. На текущий момент данная технология используется на ряде предприятий АО «Металлоинвест», в т.ч. на Новооскольском металлургическом комбинате» и обеспечивает выпуск около 3,5 млн т/год сажистого железа. Углеродный след металлических продуктов составляет около 0,5 т CO₂/ т металла [28, 53 64].

Альтернативные технологии, характеризующиеся низкой эмиссией CO₂, такие как восстановление оксидов и солей металлов в водороде не нашли широкого распространения.

Как видно из рисунка 1.2, проблема высокого углеродного следа характерна не только для Fe-продуктов, но и для меди и никеля. Высокая углеродная интенсивность связана с высокой энергозатратностью процессов восстановления, а также применением твердых углеродных восстановителей (уголь, нефтяной кокс и др.) [31, 53]. При этом важно отметить мировой рост спроса на металлы в мире [7, 24, 76].

Результаты исследования консалтинговой компании «Эрнст энд Янг» (рисунок 1.3) демонстрируют, что большинство крупнейших производителей металла, в т.ч. в России, планируют сократить выбросы углекислого газа от 15 до 50 % от текущего уровня [15]. Данный факт позволяет сделать вывод об актуальности данной тематики для предприятий и компаний металлургического сектора РФ.

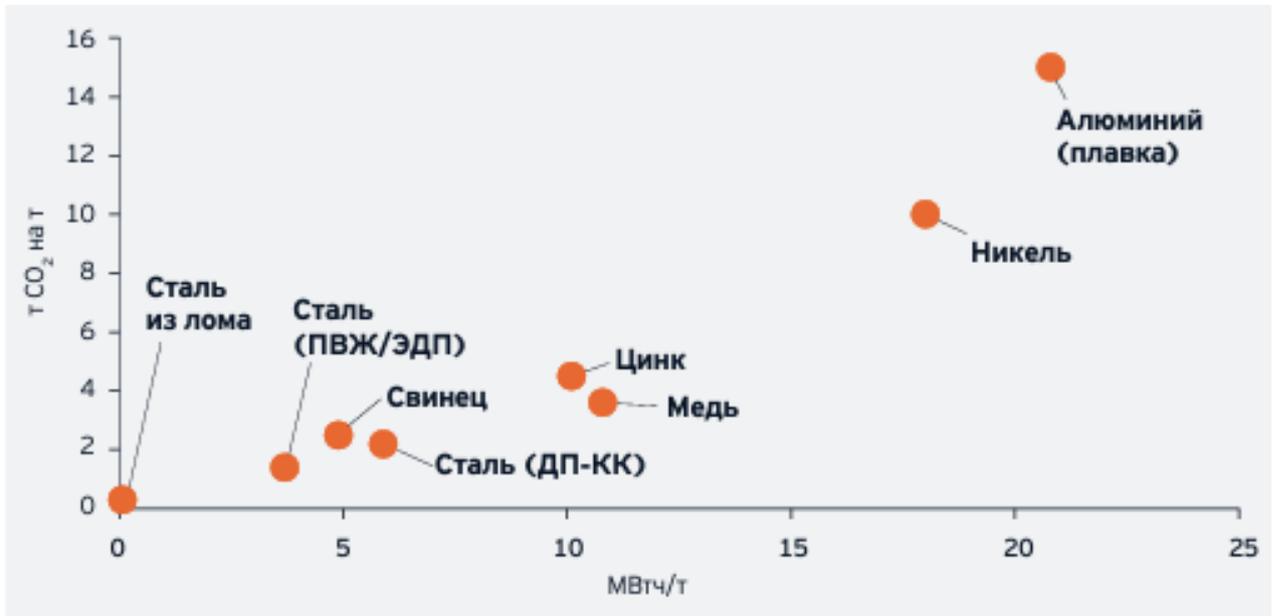


Рисунок 1.2 – Оценка углеродного следа производства металлов [15]

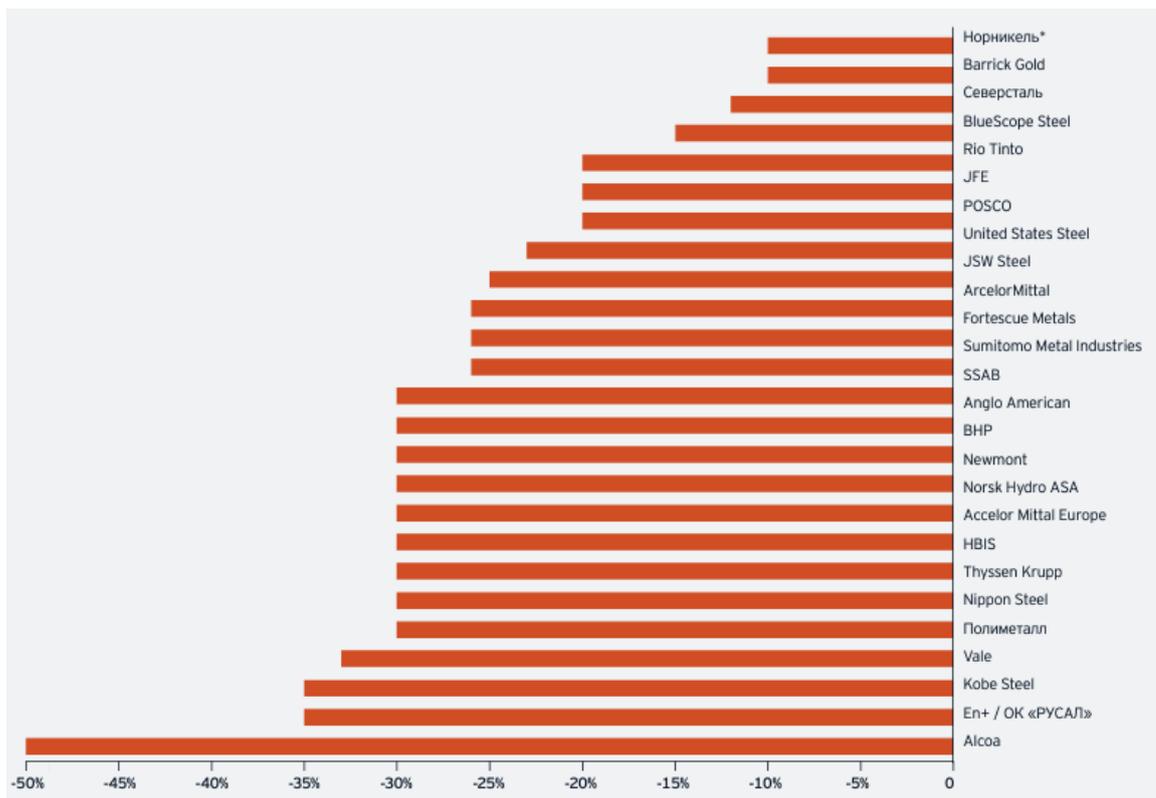


Рисунок 1.3 – Заявленные цели металлургических компаний по снижению выбросов углекислого газа (в % от текущего уровня) [15]

Таким образом, показано, что одним из трендов развития современных методов получения металлических продуктов является снижение эмиссии диоксида углерода и углеродного следа продукции [64, 28, 78]. При этом

разработка новых реакций и программ синтеза технически-значимых металлических продуктов, не включающих применение углеродосодержащих реагентов в качестве восстановителей оксидного сырья требует дополнительных фундаментальных научных исследований в области металлохимии, физической химии, нанотехнологии [78, 113]. Принимая во внимание, что значительная часть эмиссии диоксида углерода приходится именно на стадию восстановления исходного оксидного сырья можно сделать вывод, что изучение физико-химических процессов восстановления оксидов металлов является современной и актуальной задачей для соответствующих отраслей науки.

1.2 Методы и механизм восстановления металлов газами

Восстановление металлов представляет собой окислительно-восстановительную реакцию исходного оксида металла с веществом, обладающим большим сродством к кислороду чем металл [31]. Восстановление производится путем передачи от восстановителя необходимого количества электронов, а восстановительная способность реагентов возможно, может характеризоваться энергией низшей вакантной молекулярной орбитали, отражающей способность отдавать электрон [22, 93, 113]. Также факторами реакции восстановления являются необходимость термодинамического стимула, кинетические условия, условия гидродинамики реагентов и механизм химической реакции на границе раздела фаз [49]. В силу обозначенных факторов устоявшимся способом является проведение реакции в расплаве (растворе) при высокой температуре (более 1200 °С) [31]. Такие условия способствуют уменьшению свободной энергии, увеличению реакционной поверхности фаз за счет непрерывного массопереноса и обеспечивают термодинамические условия протекания процесса. Наиболее распространенными восстановителями являются водород, монооксид углерода, твердый углерод и метан [31]. В качестве исходного углеродного сырья используются различные виды углей, кокс, пек. При этом при восстановлении в доменном процессе только 30-40 % приходится на восстановление твердым углеродом, а 60-70% железа восстанавливается продуктами реакции парциального окисления углерода (CO и H_2) [64]. Для

обеспечения лучшего проникновения в поры металлического сырья, и, соответственно, лучшего взаимодействия как с внутренней, так и с наружной поверхностью обрабатываемого окисла, обеспечения оптимального массопереноса могут использоваться газообразные восстановители, так например, на ряде промышленных производств применяется дополнительная подача метана в доменном процессе как самостоятельного восстановителя, так и в качестве источника водорода при термическом разложении свыше 1200°C (C, H₂) [98, 79, 101]. При температуре восстановления не более 700-800 °C метан распадается по механизму паровой конверсии и восстановление сводится к реакциям с традиционными реагентами (H₂, CO, C) [57, 76].

В общем виде восстановление металла молекулами CO и H₂ выглядит следующим образом (1.2-1.3) [49, 77]:



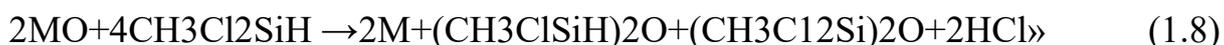
По литературным данным [31, 76, 77], при температуре ниже 810 °C большим сродством к кислороду обладает CO, а при более высоких – молекулярный водород. Также стоит отметить наличие оксидов углерода в составе газообразных продуктов практически во всех реакциях восстановления, кроме восстановления водородом. Интересные перспективы для кардинального снижения эмиссии CO₂ при восстановлении оксидов (Fe, Ni, Cu) открывает метод твердотельного гидридного синтеза металлов [64, 104, 113]

1.3 Твердотельный гидридный синтез металлов

Твердотельный гидридный синтез (ТГС) металлов представляет собой метод восстановления твердых соединений металлов в открытой проточной системе и по заданной программе летучими элементводородными соединениями (Э=N, C, Si) в области термостабильности последних [41, 56, 58, 60, 109]. В процессе разрушения металоксидных связей в условиях ТГС происходит хемосорбция молекул восстановителя на вновь образовавшейся поверхности металла из газовой фазы, что неоднократно подтверждалось методом РФЭ-

спектроскопии и химическим анализом получаемых дисперсных металлических продуктов [57, 104, 106].

Идеология ТГС базируется на следующих реакциях синтеза дисперсных металлов из оксидного и хлоридного сырья (1.4-1.8) [70, 76]:



В работах проф. Сыркова А.Г. и сотр. исследованы закономерности восстановления твердых оксидов и хлоридов различными гидридными реагентами: NH_3 , CH_4 , SiH_4 , CH_3SiHCl_2 [27, 76, 109]. Образование металлической фазы регистрировалось рентгенофазным и химическим анализом полученных образцов, а также в процессе синтеза при получении Ni-продуктов по изменению ферромагнитных свойств образца, измеренных веберметром. Проведение твердотельного гидридного синтеза в неравновесных условиях в области термостабильности связей молекул гидридных реагентов является ключевой особенностью ТГС [3, 57].

По литературным данным [64], установлено протекание субмонослойной хемосорбции RH в условия избытка кремний-содержащих реагентов и гидридов азота, и углерода по следующей схеме (1.9):



где M_S – поверхностный атом металла.

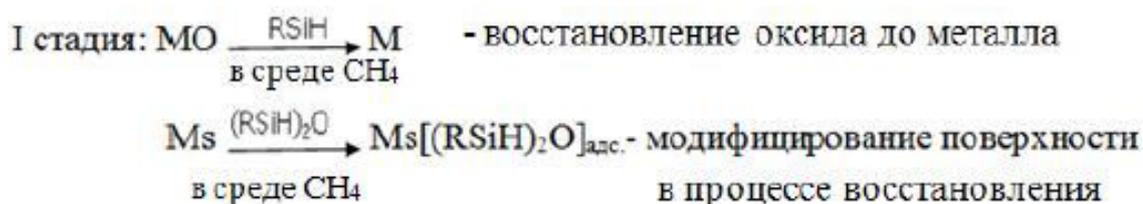
Возможность в восстановления оксидов и хлоридов до металла (Ni, Cu, Zn, Fe) метаном условиях ТГС доказана экспериментально и связывается с легкостью диссоциативной хемосорбции молекул на поверхности исходного сырья [33, 76]. Температура синтеза составляла – 500-650°C. Доказано, что при температуре свыше 700°C происходит термическая деструкция связей в молекуле метана, что вызывает науглероживание образца [56]. Объемный расход метана в

экспериментах составлял 0,5 л/мин. В описанных условиях полное восстановление NiO достигается после 8 часов синтеза, CuO после 7 часов [76]. При применении хлоридного сырья отмечается более легкое восстановление до металла, в то же время в случае оксидного сырья реакционная способность возрастает в следующем ряду металлов: Ni-Cu-Fe-Zn [76].

Применяемым в условиях ТГС металлов Si-содержащим реагентом является метилдихлорсилан (МДХС) [76]. Он обеспечивает полное восстановление до металла Ni и Cu (степень восстановления 99,5%), в отличие от моносилана [33, 57, 108]. Среди достоинств МДХС также стоит отметить следующие [76]:

- Лучшая асорбция на активных центрах исходных оксидов;
- Формирование на металлической поверхности Si-C-структур;
- Возможность образования металлохлоридных соединений, облегчающих восстановление до металла.

В патенте [42] описан двухстадийный способ получения поверхностно-модифицированных дисперсных металлов в газовой среде этилгидридсилоксана при температуре 320-340 °С с последующей высокотемпературной обработкой в среде очищенного природного газа по схеме представленной на рисунке 1.4 [68, 76, 104].



II стадия:

Восстановительная термообработка в среде метана (природного газа)

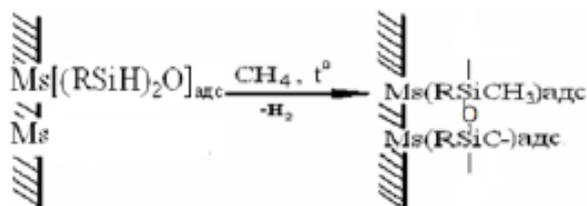
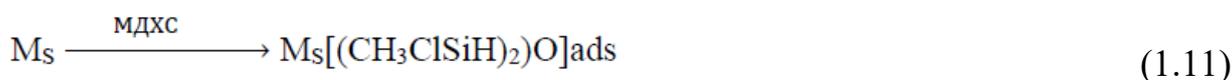


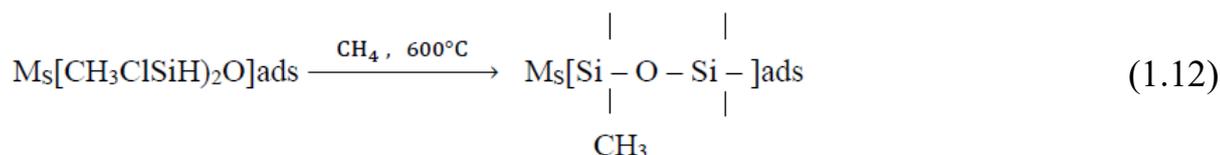
Рисунок 1.4 – Стадии ТГС при восстановлении парами гидридных восстановителей и проведении всех в среде осушенного природного газа

В работе [64] описан подход комбинированного воздействия МДХС и метана в условиях ТГС и возможности по сокращению эмиссии CO_2 . Восстановление исходного сырья происходит в газовой смеси метилдихлорсилана (МДХС) и моносилана (0,5–1,0 об. %) с последующей обработкой в метане в условиях твердотельного гидридного синтеза металлов.

I стадия – восстановление исходного сырья и хемосорбция Si-групп восстановителя на поверхности металла (1.10-1.11):



II стадия - высокотемпературный процесс (около 600°C) обработки в токе метана и разрушение связей Si-H и Si-Cl в адсорбированном соединении (1.12):



Таким образом, показано, что при получении поверхностно-модифицированных дисперсных металлов в условиях ТГС существует возможность варьирования характеристик процесса и свойств образцов за счет применения различных модификаторов. В случае МДХС происходит неизбежная хемосорбция молекул с реакционноспособными связями Si-H и Si-Cl на поверхности металла в совокупности с эмиссией хлорорганических соединений это может ограничивать применение МДХС. При этом, для SiH_4 основным недостатком является взрыво- и пожароопасность.

Но первый опыт [19, 64, 76] по комбинированному воздействию реагентов с молекулами различного строения демонстрирует перспективность снижения эмиссии углекислого газа ТГС металлов при получении поверхностно-модифицированных металлов.

В предыдущих работах по ТГС мало внимания уделялось комбинированному воздействию веществ-восстановителей, например, водорода, в сочетании с Si-содержащими веществами, и физико-химическому обоснованию

снижения эмиссии CO₂. Данные предпосылки легли в основу задач данного диссертационного исследования.

1.4 Методы модифицирования поверхности промышленно-выпускаемых металлических порошков

Адсорбция – это явление межфазного взаимодействия (обеднение или обогащение) на границе раздела фаз, где одна из фаз представляет собой твердую поверхность, а другая жидкую или газовую. Явление адсорбции обусловлено силами межмолекулярного взаимодействия между молекулами адсорбата и кристаллической решетки адсорбента [1, 2, 49]. В международной практике и физической химии принято разделять адсорбцию по типу обуславливающих ее сил: физическую и химическую [2, 13]. Физическая адсорбция определяется силами молекулярного взаимодействия, такими как электростатические и дисперсионные силы. Химическая же адсорбция связана с возникновением новых поверхностных химических соединений различной природы. С практической точки зрения важным индикатором типа адсорбции является теплота реакции: так теплота физической адсорбции, как правило, не превышает 80-120 кДж/моль, в то время как теплота химической адсорбции может достигать сотен килоджоуль на моль [45, 66]. В рамках данной работы, стоит отметить нетривиальность задачи по определению теплоты адсорбции на подложках со сравнительно небольшой удельной поверхностью (компактных и дисперсных металлах).

При рассмотрении адсорбционных и связанных процессов, согласно теории адсорбции, ключевым является понятие поверхности. Поверхность — это двумерный геометрический объект, разделяющий две фазы (в контексте данной работы дисперсный металл-пар).

Иной достаточно важной характеристикой адсорбции заслуживающей внимания, в тематике данной работы является скорость адсорбции, которая зависит в первую очередь от температуры истекания процесса [5, 26, 27, 48]. Причем от температуры зависит не только скорость процесса адсорбции, но и ее тип. Так, при повышении температуры сначала наибольшую роль в адсорбции играют физические силы, а при преодолении барьера энергии активации реакции

формирования поверхностных соединений адсорбция происходит под действием сил химической природы. В литературных источниках [2, 13, 39] данная зависимость качественно проиллюстрирована адсорбцией водорода на поверхности никеля.

Одной из основных характеристик адсорбентов и адсорбционных взаимодействий является изотерма адсорбции. Зависимость адсорбции от концентрации сорбата называется изотермой адсорбции (при постоянстве температуры) [2, 49]. По Бранмауэру тип изотермы определяется структурными и пустотно-пористыми характеристиками адсорбента и может быть отнесен к одному из пяти типов [2, 13]. В более ранних исследованиях установлено, что для объектов данного исследования характерны изотермы адсорбции воды типа 3 [85, 111], отвечающие слабому взаимодействию сорбент-адсорбат [27].

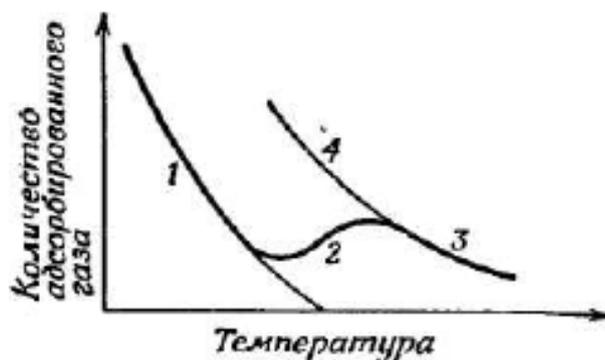


Рисунок 1.5 – Физическая (1) и химическая (2–4) адсорбция водорода на поверхности никеля [2, 13, 39]

Согласно более ранним исследованиям [51, 59, 90], методики, материалы, техники и эффекты лежат в диапазоне мономолекулярной адсорбции на дисперсных порошках микрометровой размерности при сравнительно малых концентрациях реагента в паровой фазе при модифицировании. Для указанных условий фундаментальным уравнением изотермы является следующее уравнение Ленгмюра (1.13):

$$a = \frac{a_0 bp}{1 + bp}, \quad (1.13)$$

где, a - количество вещества, адсорбированного при давлении p ; a_0 – предельная селективная поглощающая способность адсорбента, при $p/p^*=1$ (p^* - давление насыщения, характерное для определенной температуры); b – температурный коэффициент.

В химической технологии процессы адсорбции газов играют значительную роль при адсорбционной очистке газов на твердых адсорбентах и находят широкое применение в нефтепереработке, газохимии и т.д [13, 39, 48]. В рамках данной работы, наиболее интересным представляется процесс модифицирования твердых материалов летучими соединениями, который основан на явлении адсорбции. Развивая данную тему, стоит уделить пристальное внимание теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.

Теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра описывается следующими основными характеристиками взаимодействия твердой подложки и адсорбированных молекул газа [2, 45, 60, 66]:

- Насыщаемость молекул реагента и поверхности – согласно представлениям Ленгмюра, адсорбционные силы близки по свойствам к химическим, при образовании молекулами кристаллической решетки связи с молекулами реагента последние более не способны формировать дальнейшие связи. Указанное также справедливо и для молекул кристаллической решетки подложки, что и обуславливает мономолекулярное взаимодействие.
- Селективность (избирательность) – по Ленгмюру, в мономолекулярное взаимодействие могут вступать только молекулы, обладающие сродством к поверхности. При формировании физической адсорбции не существенны требования селективности и структурно-химического соответствия адсорбата и подложки [3].

Адсорбция газов на твердой поверхности возникает при столкновении молекул пара/газа с незанятой частью поверхности. По анализу предельной емкости поверхности по изотерме и величине размера конкретного адсорбата представляется возможные вычислить теоретическую селективную емкость

адсорбента по данному адсорбату [2, 48]. Величина предельной адсорбции визульно проиллюстрирована на рисунке 1.6 для молекул различного размера. Тем не менее, из литературных источников известно, что экспериментальная емкость всегда меньше вычисленной теоретически, следовательно, не вся поверхность может «принять» молекулы адсорбата. Участки поверхности способные адсорбировать молекулы адсорбата получили название активных центров поверхности, что является ключевым в понимании природы мономолекулярной адсорбции по Ленгмюру и играет фундаментальную роль в современной физикохимии [2].

Несмотря на протекание адсорбции только на активных центрах поверхности уравнение Ленгмюра остается справедливым, изменяются лишь значение констант [49].

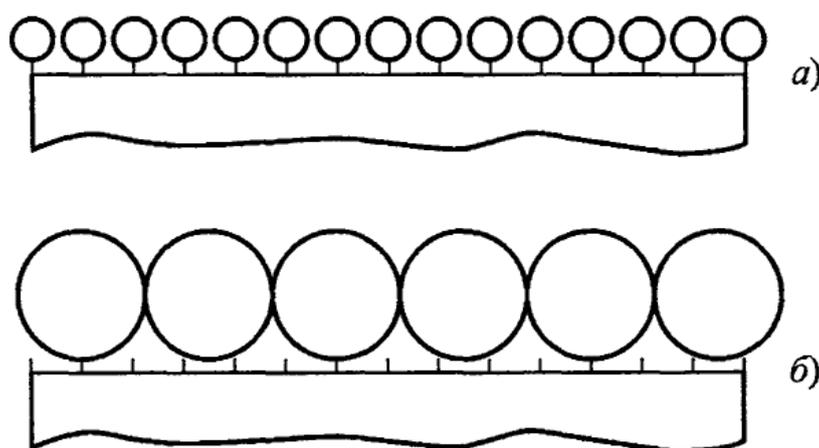


Рисунок 1.6 – Предельная адсорбция на активных центрах (обозначены штрихами) молекул различного размера (а – большого, б – малого) [2, 13, 39]

Изотерма мономолекулярной адсорбции представлена на рисунке 1.5. Адсорбция (Γ) растет пропорционально увеличению концентрации адсорбата в газовой фазе. Несмотря на близость теоретически рассчитанной адсорбции Γ , точное значение адсорбции требует экспериментальных исследований [26, 27].

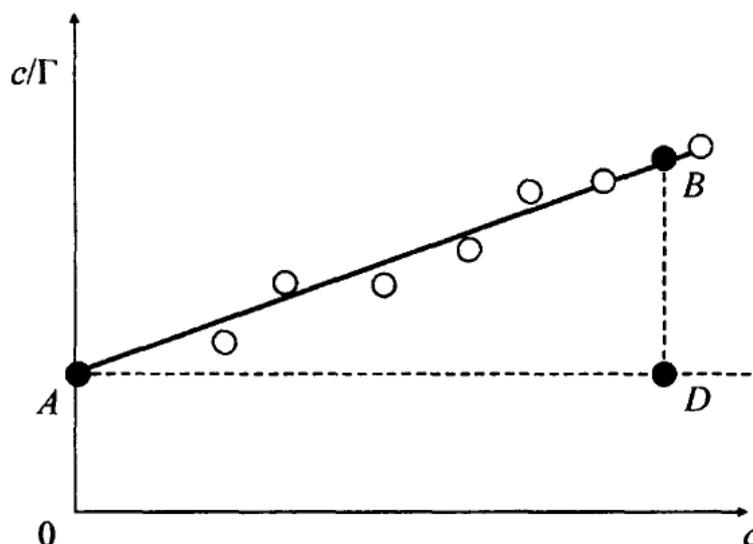


Рисунок 1.7 – Линейная форма уравнения изотермы мономолекулярной адсорбции: светлые кружки - экспериментальные данные; сплошная прямая - аппроксимация экспериментальных данных [2, 13]

Существенное распространение и систематизацию в научной литературе получило изучение явления адсорбции простых газов на металлах, важного для практического применения [27, 66]. На примере адсорбции простых газов, таких как, например, кислород показана возможность изменения свойств модифицированной поверхности методами дифракции медленных электронов и электронной Оже-спектроскопии (ЭОС). При адсорбции простых газов на металлах наблюдается три стадии адсорбции. При толщине до $1/2$ монослоя атомы кислорода внедряются между узлами кристаллической решетки, что регистрируется как снижение работы выхода; в дальнейшем поверхность становится фасеточной при нарастании величины покрытия от $1/2$ до 1 монослоя [27].

Экспериментально доказано существование как минимум 3 различных видов связанного на металле кислорода, оцениваемых по пикам уровня $O1s$, и определяемых как решеточный (530,4 эВ), кислород поверхностных ОН-групп (531,4 эВ), кислород, адсорбированный в составе молекулы воды (532,4 эВ) [34, 45].

Известно, что адсорбированный слой на границе раздела газ-твердое тело вызывает изменение электродного потенциала и дипольного момента [49].

Из литературы также известно [5], что при взаимодействии чистой неокисленной поверхности компактного металла с насыщенными парами воды, регистрируется (по данным масс-спектрометрии) эмиссия водорода. Вследствие взаимодействия металла с молекулами воды происходит эмиссия молекул водорода и формирование поверхностных ОН-групп [45]. Механизм взаимодействия паров воды с дисперсными металлами, обладающими значительно большей удельной поверхностью значительно сложнее и комплексней [27, 51, 59].

Химическое адсорбционное модифицирование поверхности промышленных твердых адсорбентов позволяет регулировать сорбционные свойства последних [69, 90, 91, 100, 102]. Наибольшие усилия в области изменения сорбционных характеристик были направлены на улучшение свойств промышленно-применяемых адсорбентов, таких как силикагель, оксид алюминия, цеолит. Так, поверхность названных материалов представляет собой, в основном, совокупность гидроксильных функциональных групп. При модифицировании протекают реакции электрофильного и нуклеофильного замещения с подводимыми реагентами-модификаторами [62, 94, 95, 107]. В ходе реакций происходит замещение гидроксильных (протона) на иные функциональные группы (аммониевые, сульфидные, фосфор-, титансодержащие и др.), в зависимости от условий синтеза и типа применяемого модификатора. Хемосорбция и замещение исходных активных центров поверхности на другие позволяет регулировать селективность адсорбента по отношению к различным адсорбатам, увеличивать избирательность и сорбционную емкость. В литературе и в промышленности для синтеза адсорбентов с регулируемыми свойствами поверхности наибольшее распространение получил метод молекулярного наслаивания, который лег в основу метода наслаивания разноразмерных молекул, который изучается в данном исследовании [3, 8, 60, 109]. Названные методы позволяют получать мономолекулярные химические структуры и регулировать такие поверхностные свойства как гидрофильность и гидрофобность [27, 96, 110].

Ввиду высокой реакционно-способности промышленно-выпускаемые дисперсные металлы (порошки) принято обрабатывать различными ПАВ [60]. Их основной целью является предотвращение формирования крупных частиц, окисления и поддержание необходимой степени дисперсности порошка. Так, например, алюминиевый порошок ПАП-2 покрывают стеарином в заводских условиях. В работах Силиванова и Кущенко [27, 51], сообщается, что, по данным Колесниковой, на поверхности алюминиевого порошка ПАП-2 присутствует стеариновая пленка толщиной 1-2 монослоя и поверхностные гидроксидные центры. Исследования проводили методом РФЭ-спектроскопии и индикаторным методом (метод А.П. Нечипоренко) [37, 38, 63].

Изотермы адсорбции паров воды на поверхность ПАП-2 соответствуют изотермам III типа для веществ с малой удельной поверхностью и слабым межфазными взаимодействием [107]. В рамках исследований [27, 51, 107], наблюдали существенное снижение (почти в два раза) величины адсорбции паров воды образцами по сравнению с исходным порошком меди ПМС-1 после адсорбционного модифицирования в парах четвертичных аммониевых соединений, что способствует стабилизации свойств порошков и усилению гидрофобности последних. Достигнутые авторами эффекты могут быть объяснены образованием ковалентных координационных связей за счет перехода электронов с аммониевых соединений на d-орбитали металла-подложки, что характерно для подобных соединений [70].

При рассмотрении закономерностей обмена электронами и формировании химических связей адсорбат-адсорбент ключевыми являются понятия дипольного момента и электрофильно-нуклеофильных свойств молекул модификаторов. В рамках предварительных исследований нами было установлено, что примененные в работе алкамон и триамон – препараты на основе четвертичных соединений аммония обладают различными значениями дипольного момента и характеристик нуклеофильности [62, 94, 95, 110]. Показано, что дипольный момент триамона ниже, чем у алкамона, что может объясняться более коротким алкильным радикалом. Дипольный момент для трис–(оксиэтил)метиламмоний метилсульфата

(ТОМAM – молекула активного вещества триамона) составляет около 5,3 Дебая, у алкамона с C17–углеводородным радикалом у атома азота $\mu=20,2$ Дебая [18, 95].

Квантово-химические расчеты позволили оценить электрофильно-нуклеофильные свойства триамона, метиламмония (МА) и алкилтриметиламмонийхлорида (АТМАХ) по энергии нижней вакантной молекулярной орбитали (НВМО) [17, 62]. Положительные значения энергии НВМО характеризуют молекулу как нуклеофил, отрицательные – как электрофил [22, 71]. Соответственно, из перечисленных веществ, алкамон с энергией НВМО - 1,95 эВ и МА с энергией НВМО -3,45 эВ являются электрофилами, а триамон с энергией НВМО 0,38 эВ и АТМАХ с энергией 3,09 эВ – нуклеофилами.

Возможно, существенное различие дипольных моментов и диаметральная разница качественных электрофильно-нуклеофильных свойств обуславливает интересные синергетичные эффекты по свойствам молекулярных конфигураций триамон–алкамон (Т/А) на поверхности металла-подложки М [54]. Существует потенциал для стабилизации системы М/Т/А при применении модификаторов различной природы за счет формирования электронных (донорно-акцепторных) взаимодействий вида Т-М, Т-А. Полученная информация важна для формирования фундаментальных закономерностей адсорбции газов и паров на металлах.

Для понимания химических основ процесса молекулярного наслаивания рассмотрим его более подробно. В основе метода молекулярного наслаивания, который в мировой литературе получил название atomic layer deposition, ALD (атомно-слоевое осаждение), лежат представления научной школы чл.-корр. РАН В.Б. Алесковского о возможности регулирования свойств веществ путем последовательного нанесения монослоев органических или неорганических модификаторов. В 1960-1970 гг. российскими физикохимиками были сформулированы и доказаны принципы прецизионного синтеза поверхностных структур определенного химического состава, который базируется на представлениях «остовой гипотезы» (1952 г.). «Остовная гипотеза» предполагает, что в строении любого твердого тела можно различить остов и

облекающие его функциональные группы. Остов представляет из себя многоатомный радикал с ковалентными, ионными или металлическими связями [3, 57].

По Алесковскому [3], регулируемое изменение свойств твердых веществ может быть достигнуто либо за счет изменения остова, либо за счет реакций функциональных групп и формировании поверхностных химических соединений, либо их комбинаций.

Метод молекулярного наслаивания основан на химическом взаимодействии и проведении последовательных реакций между функциональными группами поверхности и молекулами реагентов в неравновесных условиях и последовательном формировании монослоев на поверхности матрицы твердой подложки. Стоит отметить, что синтез методом молекулярного наслаивания гарантирует воспроизводимость результатов и синтез монослойных покрытий на поверхности твердой подложки [3, 60, 90]. Для формирования химических веществ заданного состава и необходимо соблюдение следующих принципов синтеза [3, 57, 60]:

- Необратимость поверхностных химических реакций между функциональными группами поверхности и молекулами реагентов-модификаторов.
- Химическая нейтральность (нереакционность) молекул реагентов-модификаторов между собой в момент миграции (транспорта) к твердой поверхности.
- Для последовательного модифицирования и наращивания нового слоя на поверхности твердой подложки требуется формирование активных функциональных групп (атомов), имеющих химическое сродство к молекулам вещества следующего монослоя. Формирование таких групп возможно путем обработки (в соответствующей последовательности) реагентами (прекурсорами), способствующими формированию родственных функциональных групп.

- Требованием к проведению синтеза в процессе молекулярного наслаивания является структурное соответствие функциональных групп твердой подложки и молекул реагентов.
- Наличие достаточного количества функциональных поверхностных групп, обеспечивающих поперечные связи между атомами и формирование трехмерной решетки синтезируемого твердого тела.
- Схема молекулярного наслаивания и последовательной химической сборки представлена на рисунке 1.8. Из литературы известно, что методом молекулярного наслаивания возможно получение как твердофазной матрицы, так и поверхностных атомных структур, сформированных путем последовательного протекания химических реакций по заданной программе. Краеугольным требованием при проведении синтеза, основанного на методе молекулярного наслаивания, является протекание реакций функциональных групп и реагентов в условиях максимально удаленных от равновесия [3, 8, 100]. Данное утверждение справедливо и при проведении синтеза поверхностных структур на дисперсных металлах методом наслаивания разноразмерных молекул [87, 91, 108].

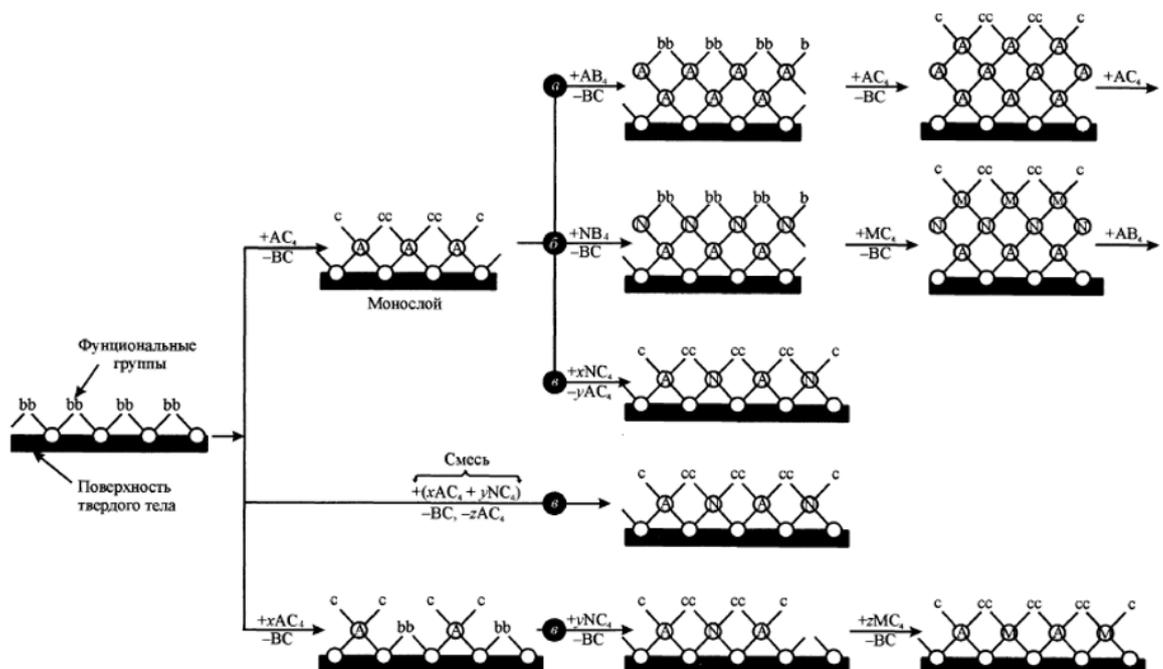


Рисунок 1.8 – Последовательность синтеза веществ методом молекулярного наслаивания [2, 3, 87]

Интересно рассмотреть модифицирование поверхности пористого диоксида кремния, содержащего на поверхности функциональные реакционноспособные ОН-группы. С учетом химического сродства, селективности и иных требований, приведенных ранее, потенциальными модификаторами могут гидриды, элементоорганические соединения и галогениды. Для трансфера молекул модификаторов к поверхности твердого тела возможно использовать благородные газы-носители или иные инертные среды, которую могут обеспечить химическую инертность по отношению к функциональным ОН-группам поверхности, молекулам модификаторов и продуктам поверхностных реакций. В практике, в качестве газа-носителя применяют азот, аргон, гелий, воздух, метан, а в качестве реагентов-модификаторов бензол, тетрахлорид углерода, серный эфир и т.д. [2, 33, 13, 100]. В то же время для создания комплексных химических структур с различными свойствами необходимо нанесение чередующихся слоев заданной химической природы (рисунок 1.8), что обуславливает использование применения нескольких модификаторов. Выбор и последовательность синтеза определяются ключевыми принципами синтеза и сродством реагента к новоформируемым функциональным группам. Поэтому изучение функциональных свойств молекул модификаторов различными современными методами представляет значительную практическую ценность, в т.ч. при выборе и сопоставлении реакционноспособности и сродства молекул модификаторов.

Развитием метода молекулярного наслаивания является применяемый в данной работе метод наслаивания разноразмерных молекул (НРМ) четвертичных соединений аммония, разработанный в Центре нанотехнологий Горного университета, который показал себя перспективным методом регулирования различных свойств поверхности дисперсных металлов, таких как медь, алюминий, никель и т.д. [51, 90, 95].

При схожести фундаментальных принципов метод наслаивания разноразмерных молекул отличается следующими физико-химическими особенностями [27, 56, 76]:

- Исходной твердой подложкой для метода наслаивания разноразмерных молекул являются металлические поверхности дисперсных и компактных металлов.
- При схожих закономерностях синтеза, изложенных ранее, принципиально отличаются реагенты-модификаторы.
- Метод наслаивания разноразмерных молекул обеспечивает синергетические эффекты применения молекул аммониевых соединений и молекул с связью Si-H в структуре молекулы.
- Отличительным свойством метода наслаивания разноразмерных молекул является проведение всех стадий синтеза при комнатной температуре и атмосферном давлении, что способствует внедрению метода в практику в связи с необходимостью повышения энергоэффективности синтеза.

В ходе более ранних исследований, выполненных научной группой под руководством проф. Сыркова А.Г., установлено, что поверхность исходных металлов-подложек (Al, Cu, Ni, Fe) содержит гидроксидные и иные функциональные группы. Наличие ОН-групп, в частности, подтверждено спектрами распределения центров адсорбции по индикаторному методу [27, 57, 60, 111].

В научных исследованиях [27, 51], было установлено, что на поверхности обработанных в промышленности алюминиевых порошков марки ПАП-2 существуют «прорехи» защитной стеариновой пленки в виде участков, содержащих ОН-группы. Результаты индикаторного метода распределения центров адсорбции также свидетельствуют, что при модификации молекулами четвертичных соединений аммония, химическое взаимодействие идет на поверхности по электроакцепторным центрам (атомы металла поверхностного слоя). Выводы подкрепляются данными РФЭ-спектров, измеренных на дисперсном порошке меди ПМ-1. В РФЭ-спектрах регистрируется снижение энергии связи уровня металла $M2p_{3/2}$ что связывается со смещением электронной плотности от молекулы ЧАС к металлу [20, 33, 104].

В работах [51, 107] установлено, что обработка по различным программам Al-порошка аммониевыми препаратами приводит к следующим результатам по уменьшению количества кислотных центров Льюиса с $pK_a=14,2$:

- единичный цикл обработки триамоном (C1–C2-радикалы) – снижение в 2 раза;
- единичный цикл обработки алкамоном (C17-радикал у атома азота) – снижение в 1,5 раза;
- последовательная обработка алкамоном и триамоном – более чем в 10 раз.

Таким образом, установлено, что взаимодействие ЧАС с поверхностью металла имеет донорно-акцепторную природу, а при применении в качестве дисперсных наполнителей к органополимерным матрицам модифицированного порошка алюминия и других дисперсных металлов проявляются повышенные антифрикционные и водоотталкивающие свойства [62, 102, 107].

1.5 Аспекты снижения эмиссии диоксида углерода при получении поверхностно-модифицированных металлов

С учетом обозначенных трендов развития технологий получения металлов большим потенциалом обладает твердотельный гидридный синтез, благодаря которому получают поверхностно-наноструктурированные металлы, обладающие высокой химической устойчивостью [41, 56, 58, 104, 109]. В работах [13, 58] было предложено применять кремнийгидридные восстановители к восстановлению железоксидного сырья до металла, чтобы уменьшить эмиссию диоксида углерода в разы по сравнению с известными аналогами [78, 79]. Несмотря на очевидные преимущества твердотельного гидридного синтеза при получении металлургической продукции, повсеместное внедрение может быть ограничено распространенностью традиционных технологий получения металлов и существенным текущим объемом производства по этим технологиям [76]. При этом стоит отметить, что современные потребности в поверхностно-модифицированных дисперсных металлах могут быть удовлетворены в условиях полупромышленного производства [60, 104]. Таким образом, можно сделать вывод, что одним из перспективных направлений совершенствования

твердотельного гидридного синтеза является снижение эмиссии диоксида углерода и получение поверхностно-модифицированных металлов с минимальным углеродным следом.

Особо перспективно использование кремнийгидридных восстановителей со связью Si-C в структуре молекулы. Это могут быть летучие органогидридсилоксаны [104]. Восстановление ими оксидов Ni, Fe, Cu в принципе не приводит к выделению CO₂ из-за прочности и химической устойчивости связи Si-C восстановителя [72, 104]. Проблема состоит только в том, чтобы при воздействии восстановителя разрушить все металлооксидные связи в объеме оксидного сырья. В работе [64] это решается добавлением к кремнийгидридному восстановителю еще более сильного восстановителя, но с меньшим размером молекулы, чтобы была возможность проникновения восстановителя в труднодоступные глубинные участки оксидного сырья. Отчасти проблема была решена в работе [64] добавлением SiH₄ (не более 1 об.%). Недостаток – повышенная взрыво- и пожароопасность SiH₄ и способность окисляться до труднолетучих продуктов вследствие высокой химической активности моносилана [64, 67, 72]

В контексте улучшения качества металлических продуктов интересным представляется также подход, который заключается в придании новых свойств промышленно-выпускаемым металлическим продуктам, получаемым по традиционным технологиям, за счет применения современных ресурсосберегающих низкоуглеродных технологий поверхностного модифицирования металлов [100]. Так, например, возможно улучшить такие практически важные свойства металлов, как гидрофобность и антикоррозионная стойкость за счет поверхностного модифицирования различными органическими компаундами [1, 20, 60]. Особенно остро проблема пассивации стоит для дисперсных металлов с высокой удельной поверхностью [2, 29, 60]. По мнению автора, улучшение названных свойств промышленно выпускаемых дисперсных металлов имеет существенные перспективы, а с применением низкоуглеродных технологий позволит получать современные поверхностно-модифицированные

металлы без необходимости капиталоемкой модернизации и перестройки существующих производственных цепочек. На сегодняшний день одним из перспективных способов получения поверхностно-модифицированных металлов является разработанный в Санкт-Петербургском горном университете метод наслаивания разноразмерных молекул (НРМ) на металлах (патент РФ № 2425910), внедренный на ряде предприятий минерально-сырьевого комплекса России и Беларуси [8, 33, 42]. Технология позволяет обеспечить регулирование реакционной способности поверхности, улучшает водоотталкивающие свойства и антикоррозионные качества с помощью создания тончайших защитных пленок на поверхности металла [55, 97, 105]. В рамках исследований НОЦ «Нанотехнологии» Горного университета было доказано, что хемосорбция паров олигомера этилгидридсилоксана совместно с поверхностно-активными веществами на основе четвертичных соединений аммония (ЧАС) повышает водоотталкивающие свойства металлов, таких как, например, железо и медь [54, 110, 111], важные при защите металлов от коррозии и продлении сроков службы металлов [43, 44, 55]. Важно отметить, что соответствующая технология не только является низкоуглеродной за счет отсутствия эмиссии парниковых газов (в т.ч. диоксида углерода), но и, по сути, энерго- и ресурсосберегающей технологией синтеза, поскольку наслаивание аммониевых соединений происходит при комнатной температуре, а количество наносимого модификатора составляет не более 1 массового % от образца. Монослойное нанесение вещества (5 мг/м²) обеспечивает значительную экономию материальных ресурсов [18, 68 107]. Также стоит отметить, что перспективы получения изначально более гидрофобных металлов, позволит увеличить их эксплуатационный ресурс и более эффективно удовлетворять растущих спрос.

Тем не менее, несмотря на обоснованное опытными данными улучшение антифрикционных и водоотталкивающих свойств, а также практическую важность технологии, подтвержденную внедрениями на производстве [27, 51, 60, 104], на текущий момент еще недостаточно изученными являются фундаментальные физико-химические характеристики синтеза металлов путем

адсорбционного модифицирования, такие как энергия адсорбции, свойства реагентов и т.д., важные для разработки технологических основ процесса. Частично, это объясняется протеканием реакций синтеза материалов в тонком приповерхностном слое веществ и получаемых пленок [59, 60], что не всегда позволяет изучать процесс традиционными методами. В то же время, развитие компьютерного моделирования и вычислительных мощностей позволяет проводить квантово-химическое моделирование адсорбционных процессов на атомарном уровне, что позволяет численно определить ключевые характеристики поверхностных реакций [35, 36, 47].

1.6 Выводы по главе 1

Таким образом, литературный анализ по теме диссертации показывает перспективность идеологии ТГС при разработке новых методов синтеза поверхностно-модифицированных дисперсных металлов с минимальным углеродным следом, а также целесообразность совершенствования безэмиссионных методов поверхностного модифицирования промышленно-выпускаемых порошков металлов. Недостаточно изучены вопросы связанные с возможностями проведения синтеза металлов при комбинированном воздействии разных газов-восстановителей с целью обеспечения высокой степени восстановления на первой стадии ТГС. Также, недостаточно изучены физико-химические закономерности формирования выявленных экспериментально водоотталкивающих и антифрикционных свойств поверхностно-модифицированных металлов, полученных методом наслаивания разноразмерных молекул четвертичных аммониевых и кремнийорганических соединений.

ГЛАВА 2 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

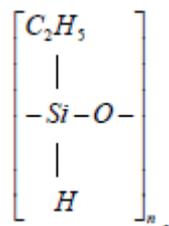
2.1 Исходные материалы и реагенты

Для получения дисперсных металлов методом твердотельного гидридного синтеза применялись следующие исходные материалы и реагенты.

Квалификация исходных оксидов и хлоридов Ni, Cu, Fe не ниже «х.ч.». Также, использовали Оленегорский суперконцентрат - тонкодисперсный порошок черного цвета с удельной поверхностью 10 м²/г, по составу аналогичный Fe₃O₄ (99,5%). Для исключения содержания примесей (более 0,01 – 0,02 мас. %) в вышеперечисленных порошках после осушки в инертной среде проводился рентгенофлуоресцентный анализ.

Молекулярный водород («о.с.ч.»), метан из баллонов, пары олигомера этилгидридсилоксана (ГКЖ-94М – гидрофобизирующая кремнийорганическая жидкость) и метилдихлорсилана применялись в качестве гидридных восстановителей.

ГКЖ-94 - гидрофобизирующая кремнийорганическая жидкость на основе органогидридсилоксанов, а именно олигомера этилгидридсилоксана [62]:



где n=10-15.

Бесцветная или бледно-желтая жидкость, без механически примесей. Содержание активного водорода - (1,30-1,42) мас. %; вязкость кинематическая в сантипуазах при 20 °С в пределах 45 - 200; рН не менее 6.

ГКЖ-94 (далее ГКЖ) коррозионно неактивна, не токсична, растворяется в органических растворителях, с водой образует эмульсию (см. Приложение В).

ГКЖ используется как реагент для усиления водоотталкивающих свойств текстильных, кожевенных и бумажных изделий, а также изделий из бетона, кирпича и др. строительных материалов. Наносится из растворов. Находит

широкое применение в качестве промышленного гидрофобизатора поверхности в строительстве [72].

Этапами осушки метана, аргона и водорода из баллонов являлись:

1. Стандартная осушка с использованием силикагеля, $Mg(Cl_4O_2)$, P_2O_4 на стеклянной насадке;

2. Цеолитная ловушка в среде н-пентана с добавлением жидкого азота для поддержания температуры $-160^{\circ}C$;

3. Активированная медь на силикагелевой подложке с температурой $200^{\circ}C$.

Для наслаивания разноразмерных молекул на дисперсных металлах применялись следующие исходные материалы и реагенты.

Применяемый в работе дисперсный порошок меди ПМС-1 (ГОСТ 4960-2009) имеет поверхность $0,16 \pm 0,02$ м²/г и удельный объем монослоя азота 0,08 мл/г. Методы модифицирования аммониевыми соединениями поверхности металлов, по данным электронной микроскопии (рисунок 3.1) и данным работы [27], не приводят к заметному изменению формы и размера частиц медных порошков ПМС-1 [51, 60, 90]. Фракционный состав ПМС-1: 90 % частиц имеют размер менее 80 мкм, около 50 % частиц - не более 43 мкм. Насыпная плотность исходной дисперсной меди, согласно сопроводительной документации составляет 1900 ± 200 кг/м³.

С целью минимизации влагонасыщения порошком ПМС-1, он помещался над прокаленным силикагелем в герметичные эксикаторы. В работе применяется метод наслаивания разноразмерных молекул ЧАС (Патент РФ №2425910) из их паров ($P=0,7-1,0$ мПа, $T=293^{\circ}K$) на металле, в частности триамона и алкамона – отечественных катионных ПАВ с различной длиной углеводородного радикала [27, 51].

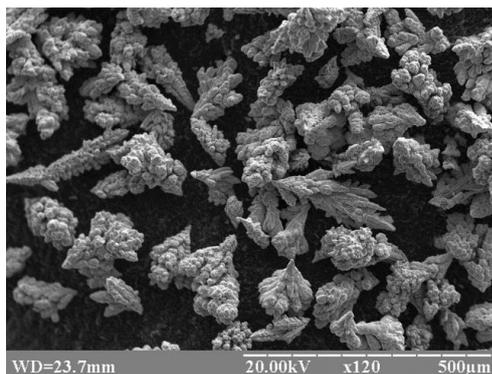


Рисунок 2.1 – Фото на электронном микроскопе (x120) исходного порошка ПМС-1 (Cu)

Алкамон (ГОСТ 10106-75) и триамон (ТУ 6-14-1059-83) это отечественные реагенты на основе четвертичных соединений аммония с общей формулой $[R_1R_2R_3R_4N^+]X^-$, где R_1, R_2, R_3, R_4 - органические радикалы у атома азота, X^- - полярная группа, как правило, неорганический анион. Необходимо отметить, что алкамон имеет большие радикалы ($C_{16}-C_{18}$), а триамон - существенно меньшие (C_1, C_2). Структурная формула активного вещества алкамона: $[C_nH_{2n+1}OCH_2N^+(CH_3)(C_2H_5)_2][CH_3SO_4^-]$, где $n=16-17$. Состав триамона технического в парах соответствует формуле трис- (-оксиэтил) метил-аммоний-метилсульфата – ТОМAM [51, 60]. В данной работе конкретно применяли и алкамон марки ОС-2, содержащий, по данным хроматографического анализа, C_{17} радикал у атома азота [60, 90].

Алкамон ОС-2 (ГОСТ 10106-75) - катионное поверхностно-активное вещество (антистатик) широко применяющееся в текстильной и деревообрабатывающей промышленности. Цвет - от желтого до желто-коричневого цвета. Является биологически нейтральным препаратом, коррозионно неактивен к металлам, химически нейтрален к строительным материалам, пластмассам, резинам, тканям [27, 51, 60]. Оказывает слабораздражающее действие на кожу и слизистые оболочки (Приложение Е).

Триамон (ТУ 6-14-1059-83) - трис-(оксиэтил)-метил-аммоний-метилсульфат (ТОМAM):

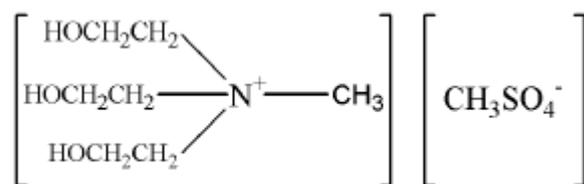


Рисунок 2.2 – Структурная формула молекулы триамона

Триамон - прозрачная бесцветная или светло-желтая вязкая жидкость. Цветность по йодной цветовой шкале, мг йода в 100 мл, не более 3,0. Массовая доля свободного триэтаноламина (4-6) % [1, 60, 105]. Плотность триамона (1,31 - 1,34) г/см³, хорошо растворим в воде. Содержание основного вещества в парах - 99,7 мас. % [60, 90].

2.2 Методика синтеза низкоуглеродных поверхностно-модифицированных металлов методом твердотельного гидридного синтеза (ТГС)

Методика твердотельного гидридного синтеза описана в литературе [8, 21, 60]. Твердотельный гидридный синтез проводили на лабораторной (Рисунок 2.3) и полупромышленной установках (Рисунок 2.4) аналогичной конструкции. Основными элементами установки являются система очистки и осушки газ-носителя и восстановителей (CH₄, H₂), реактор, ХА-термопары с потенциометрическим контролем температуры (точность ±5°C); система улавливания избытка восстановителя и рецикла [50]. Полупромышленная установка применялась для синтеза крупных партий металлического продукта массой до 1 кг.

Реактор синтеза поверхностно-модифицированных металлических материалов из оксидного сырья представляет собой цилиндрический аппарат, корпус которого выполнен из стекла (нержавеющей стали в полупромышленном исполнении) с впаянной сеткой, на которую помещается исходный порошок соединения металла. Корпус реактора окружен теплоизоляционным кожухом, выполненным из негорючей теплоизоляции (шамот). В корпусе предусмотрены штуцеры для ввода и вывода газом, газа-восстановителя и паров восстановителя. барботер. Нихромовая проволока, подключенная к автотрансформатору, использовалась в качестве электронагревательного элемента для нагрева реактора.

Температура контролировалась потенциометрически термопарами, помещенными в термопарные карманы. Конструкция и внутреннее устройство реактора позволяет интенсифицировать протекание процессов теплообмена, обеспечить проведение реакций синтеза в неравновесных условиях и в избытке восстановителя.

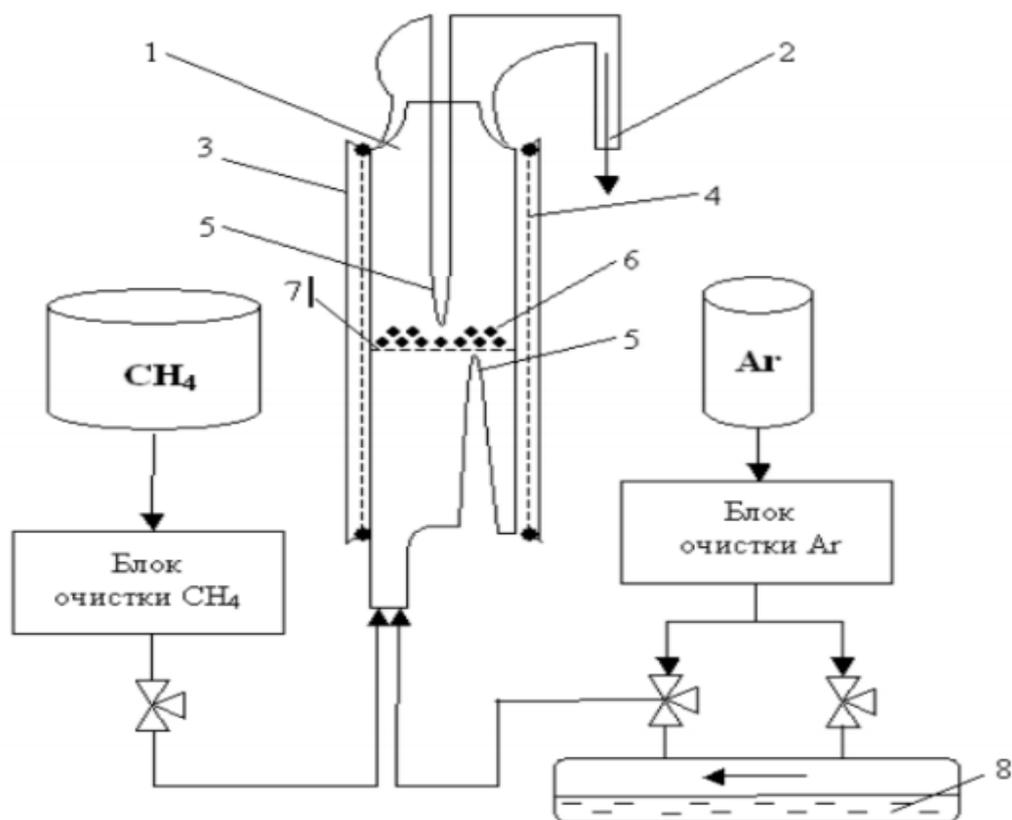


Рисунок 2.3 – Принципиальная схема установки проточного типа для твердотельного синтеза литературе [8, 21, 60]: 1 – реактор; 2- отходящие газы; 3 – слой теплоизоляции; 4 – обмотка из нихромовой проволоки для нагрева; 5 – термопарный карман; 6 – исходный образец (МО; MSl_2 или порошок металла); 7 – сетка для образца; 8 – жидкий реагент (МДХС или ЭГС (ГКЖ-94))

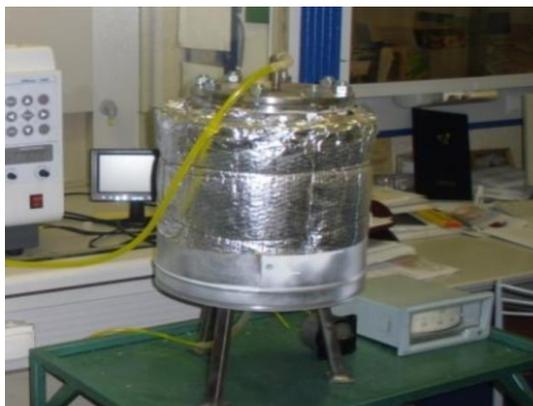


Рисунок 2.4 – Установка из нержавеющей стали для получения укрупненных партий (ок. 1 кг) дисперсных поверхностно-модифицированных металлов (Ni, Cu, Fe)

Синтез поверхностно-модифицированных металлических продуктов из оксидного сырья проводится следующим образом [8, 21, 60]. На первом этапе синтеза производится осушка оксидного сырья при температуре 320-400°C на сетке в токе очищенного метана. Осушка прекращается при достижении образцом постоянной массы. Затем в течение 1-5 ч в реактор подаются пары ГКЖ с температурой 320-400°C в потоке осушенного метана в смеси с молекулярным водородом из баллона (концентрация H_2 не превышает 2,5 об. %) [113]. Длительность зависит от температуры восстановления. Контроль расходов газов осуществляется поплавковыми расходомерами (ротаметрами). После экспозиции, подача ГКЖ прекращается с использованием трехходового крана, однако продолжается нагревание образцов в токе осушенного метана до удаления остатков ГКЖ, оцениваемой по качественной реакцией выходящего газового потока на кремний. Завершение обработки образцов осуществляется отжигом в среде метана при температуре 500-600°C для разрушения Si-H-связей, адсорбированных в поверхностном слое металлического продукта.

В таблице 2.1 приведено укрупненное описание основных стадий подготовки и синтеза металлических продуктов на примере восстановления Оленегорского суперконцентрата (Fe_3O_4) в среде метана при обработке молекулами этилгидридсилоксана (из ГКЖ), без использования на I стадии восстановления комбинации гидридных реагентов ($ЭГС+H_2$).

Таблица 2.1 – Описание основных этапов проведения ТГС на примере восстановления ОСК [50]

п.	Этап	Время	Температура реактора, С	Описание
1	Подготовка	10 мин	20	Проверка работоспособность установки.
2	Подготовка	20 мин	20	Загрузка навески товарного ОСК (Fe_3O_4) в реактор ТГС на специальную сетку.
3	Подготовка	5 мин	20	Герметизация реактора.
4	Подготовка	5 мин	20	Подача метана (CH_4) через блок осушки и очистки газа с объемным расходом 0,25 л/мин.
5	Разогрев	30 мин	400	Включение питания электрического нагрева реактора.
6	Осушка исходного ОСК (Fe_3O_4)	120 мин	400	Осушка исходного образца до достижения постоянной массы образца.
8	Обработка в парах этилгидридсил оксана (ГКЖ)	60 мин	400	Подача газа-носителя - метана (CH_4) через барботер, наполненный этилгидридсилоксаном (ГКЖ). Образец дихлорида никеля характеризуется почернением поверхностного слоя и образованием ферромагнитных частиц.

Продолжение таблицы 2.1

9	Переключение на режим отжига	5 мин	400	Прекращение подачи ГКЖ из барботера («гусек» 8 на рисунке 2.3). Избыток ГКЖ и кремнийсодержащих газообразных промежуточных продуктов в газовой фазе удаляется в токе осушенного метана до отрицательной качественной реакции на Si в изопропанол абсорбера на выходе из реактора.
10	Переключение на режим отжига	5 мин	500	Увеличение температуры в реакторе до 500 °С.
12	Отжиг	180 мин	500	Высокотемпературную обработку ведут до полной деструкции связей Si-H в поверхностном слое.
11	Контроль выделения CO ₂	180 мин	500	Контроль выделения CO ₂ в отходящих газах.
13	Охлаждение	60 мин	500 – 20	Постепенное снижение температуры в реакторе до комнатной при достижении прекращения выделения CO ₂ .
14	Отключение	5 мин		Отключение питания и прекращение подачи метана при достижении комнатной температуры.

Продолжение таблицы 2.1

15	Извлечение образца	20 мин		Извлечение образца из реактора, замер массы и фиксация визуальных особенностей, направление на анализ.
----	--------------------	--------	--	--

2.3 Методика синтеза поверхностно-модифицированных металлов на основе промышленно-выпускаемых порошков металлов

Исходные стандартизованные по РФЭ-спектрам поверхностного слоя [8, 20, 33] порошки металла помещали в специальный реактор периодического действия, представляющий собой стеклянный сосуд высотой 0,2 м и диаметром 0,09 м с полугерметичными крышками. Внутреннее устройство реактора следующее: на дно реактора налита жидкость-модификатор (А, Т, ГКЖ) высотой – 1 см, над слоем жидкости подвешены специальные полимерные корзинки с перфорированным дном для модифицируемых порошков. Опыты предыдущих исследований подтверждают инертность материала корзины к воздействию паров модификаторов. Модификация осуществляется в парах жидкостей-модификаторов при температуре $(20 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ и атмосферном давлении.

Результаты газохроматографического анализа показывают, что в газовой фазе реактора присутствуют пары этанола (концентрация 2 мг/м^3) и пары четвертичных соединений аммония (концентрация $0,1 \text{ мг/м}^3$) [27, 33, 51]. Существенно более высокая концентрация спирта, более чем на порядок, и более высокого давление насыщенных паров позволяет сделать вывод, что спирт служит своего рода газом-носителем труднолетучих паров ЧАС, повышая тем самым давление насыщенных паров смеси. В то же время при модифицировании, за счет высокой летучести, спирт улетучивается с поверхности металла в процессе синтеза (данные растрового микроскопа). Толщина нанопленки нанесенного ПАВ не превышает 4–5 нм [27, 51, 90].

Паспортом алкамона и триамона не регламентируется состав и формулы дополнительных компонентов, в т.ч. спирта, тем не менее наличие спирта не противоречит существующему ГОСТ, который гарантирует содержание основного вещества – алкамона или триамона – не менее 50 мас. % [21, 26, 44]. С учетом вышесказанного давление паров катионного ПАВ составляет $7 \cdot 10^{-4}$ Па (около $5 \cdot 10^{-6}$ тор) [27, 33, 51].

2.4 Физико-химические методы исследования

Газохроматографический анализ эмиссии CO₂

Оценка эмиссии CO₂ проводилась методом газовой хроматографии на приборе «Хром-42» с погрешностью измерений $\pm 0,025$ кг CO₂ / кг в лаборатории профессора В.Н. Пака в РГПУ им. А.И. Герцена.

Рентгенофлуоресцентный анализ

Рентгенофлуоресцентный анализ применялся для определения содержания металла, кремния, хлора в полученных методом ТГС образцах. Напряжение – 10 кВ, время эмиссии электронов высоких энергий – 100 с. Установка – Tracor X-Ray (фильтр не применялся). Регистрация спектров проводилась в вакууме.

Определение концентрации металлической фазы проводили рентгенофазным анализом на приборе ДРФ 2.0 методом внутреннего стандарта. Постоянное количество стандартной фазы – 20%.

Метод электронной микроскопии и EDX-спектроскопии

Сканирующая электронная микроскопия проводилась на аппаратах «Nanolab» (Университет г. Лейпцига), Carl Zeiss Merlin (г. Санкт-Петербург, ИТМО) с аналитической приставкой EDAS/TSL в режиме 6 и 20 кВ для определения строения и морфологии получаемых образцов [52, 57, 76].

Рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭ-спектроскопия, РФЭС, XPS)

Рентгенофотоэлектронная спектроскопия применялась для характеристики связи и атомов в поверхностном слое металлических образцов. В основу метода заложено уравнение фотоэффекта Эйнштейна [92]. Глубина информационного слоя – 1-3 нм. Погрешность при определении состава составляла от 5 до 20%.

Применялся прибор Escalab 220 iX1 с интерпретацией спектров в программе Origin 6.0 по открытой базе данных спектров Национального Института стандартов и технологий США. Реперные пики соответствовали энергиям связи электронов C1s (285,0 эВ) или O1s (533,6 эВ) [27, 76, 92].

Индикаторный метод

Для измерения донорно-акцепторных свойств поверхности модифицированных и исходных образцов применялся индикаторный метод адсорбции кислотно-основных индикаторов К. Танабе [63], развитый А.П. Нечипоренко [37, 38]. Метод обусловлен селективностью средства кислотно-основных индикаторов с различными константами ионизации (K_a – константа ионизации) к различным донорно-акцепторным центрам поверхности.

Изменение оптической плотности растворов регистрируется спектрофотометрически. Величина pK_a индикатора характеризует качественный характер донор-акцепторных свойств поверхности, в то время как количество адсорбированного индикатора с заданной величиной pK_a характеризует количество центров данной силы.



Рисунок 2.5 – Общий вид спектрофотометра ПЭ-5400 УФ

Для определения количества (q_{pKa}) активных центров поверхности изучаемого образца применялся спектрофотометр ПЭ 5400 УФ, и набор кислотно-

основных индикаторов, приведенных в таблице 2.2, с разным значением pK_a [37, 38].

Таблица 2.2 – Значения pK_a кислотно-основных индикаторов [38, 107]

Название индикатора	pK_a
Тимолфталейн	14,2
Индигокармин	12,8
Ализариновый желтый	11
Фенолфталейн	9,5
Феноловый красный	8,0
Бромкрезоловый пурпуровый	6,4
Метиловый красный	5,0
Бромфеноловый синий	4,1
Ксиленовый оранжевый	2,6
Фуксин (основание)	2,1
Бриллиантовый зеленый	1,5

Определение адсорбции паров воды (гравиметрический метод)

Удельная величина адсорбции паров воды на поверхности образцов оценивалась гравиметрическим методом при следующих условиях:

- относительное давление паров воды около 0,98 ($P_{H_2O}/P_S \rightarrow 1$, где P_S - давление насыщенных паров H_2O)
- Измерения прироста массы образца регистрировали через разные промежутки выдержки в парах воды на аналитических весах HR-330.
- Точность весовых испытаний составляла не более 0,0001 г.

Изотермы адсорбции воды на поверхности порошков при различных значениях P_{H_2O}/P_S были оценены гравиметрически эксикаторным методом. Давление насыщенных паров воды регулировалось за счет добавления определенного количества серной кислоты [39]. Факт адсорбции паров воды на

металле независимо контролировали по пику O1s в РФЭ-спектре образца с энергией связи $532,5 \pm 0,1$ эВ [45].

2.5 Методы оценки антифрикционных свойств металлических материалов в составе смазок

Для определения фундаментальных трибологических характеристик: силы ($F_{тр}$) и коэффициента (f) трения трибосистем масло с добавкой дисперсного поверхностно-модифицированного металла ($M=Cu, Al$) использовалась машина трения ДМ-29М (рисунок 2.3) [105, 107, 111]. Пара трения машины ДМ-29М представляет собой подшипник скольжения (Вал – сталь 45 (ГОСТ 1050) – вкладыш – бронза БрАЖ 9-4 (ГОСТ 18175), непрерывно смазываемый маслом И-20 с адсорбционно-модифицированными порошками металлов. Концентрация добавки в составе масла не превышала 1 мас. %. Для пересчета силы и коэффициенты трения использовали следующие выведенные по литературным данным формулы (2.1-2.2) [10, 40, 74]:

$$F_{mp} = \frac{x \cdot 10^{-4} \cdot k_{np} \cdot l_2}{l_1}, \quad (2.1)$$

$$f = \frac{x \cdot 10^{-4} \cdot k_{np} \cdot l_2}{N \cdot 9,8 \cdot l_1}, \quad (2.2)$$

где $F_{тр}$ – сила, действующая на пружину, Н;

k_{np} – коэффициент жесткости пружины ($k_{np}=278$ Н/м);

x – показания нижнего индикатора;

l_1 и l_2 – плечи сил, м

N – нагрузочное давление, кгс.

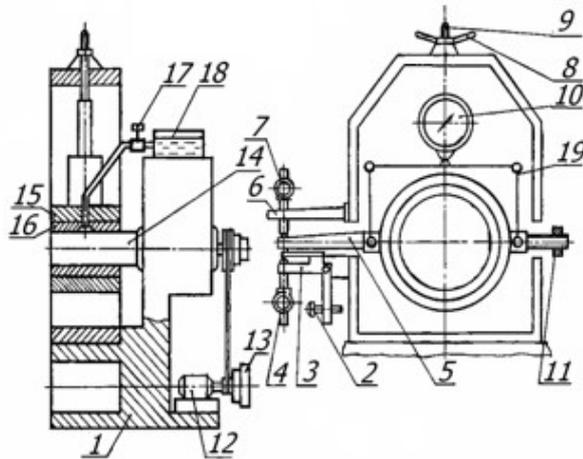


Рисунок 2.6 – Механическая схема работы машины трения ДМ-29М: 1 – корпус; 2 – винт регулировочный; 3 – кронштейн нижний; 4, 7 – индикаторы; 5 – рычаг измерительный; 6 – кронштейн верхний; 8 – рукоятка; 9 – винт нагружения; 10 – динамометр; 11 – груз балансирный; 12 – электродвигатель; 13 – клиноременная передача; 14 – шпиндель; 15 – обойма; 16 – втулка подшипника; 17 – краник; 18 – бачок; 19 – параллелограмм тяговый

Антифрикционные качества изучаемых дисперсных металлов при повышенных нагрузках (до 65 МПа), в режиме «сухого» трения», оценивали по интегральному показателю трения D (пропорционален силе трения), по данным акустической эмиссии в диапазоне 20-300 кГц на приборе АРП-11 (рисунок 2.8) по ГОСТ 55045-2012 [102, 107]. Лабораторная установка для измерения интегрального показателя D спроектирована и изготовлена на базе сверлильного станка НС 12АМ, с частотно-регулируемым приводом, позволяющим регулировать частоту вращения шпинделя в широком диапазоне частот (Рисунок 2.7). Пары трения представляют собой неподвижную пластину и вращающееся контртело (твердость HRC = 50), закрепленное в патроне сверлильного станка. Фиксация нагрузочного давления в зоне контакта пар трения производилась при помощи рычага, фиксируя определенную нагрузку.

Приведенный в работе интегральный показатель трения является средним от 3-5 независимых измерений. В независимых измерениях выдерживали единообразие по типу смазки и наполнителя, а также по температурным параметрам в зоне контакта, используя одинаковые пластины одной партии. Путем усреднения результатом как минимум трех измерений определялось

истинное значение D . При описанном подходе погрешность измерения (ΔD) составила не более ± 50 .

Прибор АРП-11, характеристики которого приведены в таблице 2.3, используется не только в триботехнических исследованиях [10, 74, 105], но и в производственной практике: для контроля и диагностики смазки подшипников подвижного железнодорожного состава. Параметры акустической эмиссии трения приведены в ГОСТ 27655-88.

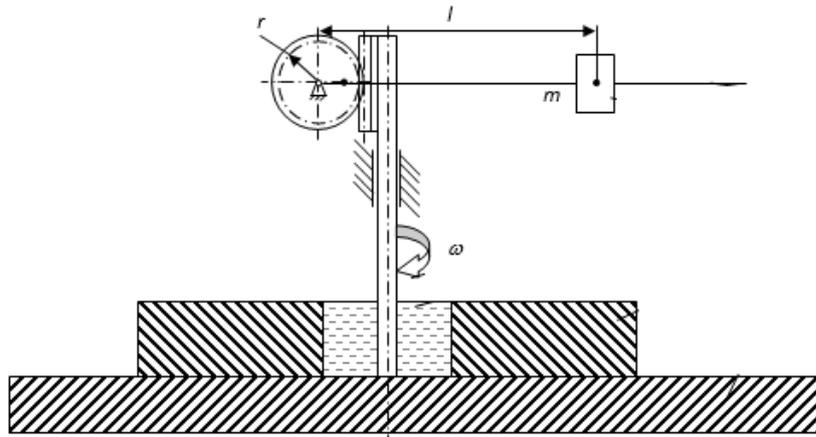


Рисунок 2.7 – Принципиальная механическая схема испытательного стенда на базе сверлильного станка НС-12АМ [33]



Рисунок 2.8 – Акустико-эмиссионный анализатор АРП-11

Таблица 2.3 - Технические характеристики сертифицированного прибора измерения акустической эмиссии АРП-11 [33, 51, 74]

Вес	490 гр.
Габариты	37x70x299 мм
Частотный диапазон	20 – 300 кГц
Время расчета технического состояния	9 сек
Усиление	до 70 Дб
Дисплей	Графический
Корпус	IP 64
<i>Условия эксплуатации</i>	
Температура окружающего воздуха	-10 до +45 °С
Относительная влажность воздуха	до 98 % при t = 20 ⁰ С
Напряжение питания	4,5 В
Вид обслуживания	периодический

2.6 Квантово-химическое моделирование молекул и адсорбционного взаимодействия

Современной тенденцией при изучении низкоразмерных дисперсных систем является применение инструментом компьютерного моделирования для физико-химического обоснования протекания процессов при нанометровом масштабе вещества [17, 18, 36, 47, 81]. Одним из перспективных путей улучшения и оптимизации описанных ранее технологий является компьютерное моделирование методами квантовой химии молекулярных структур молекул модификаторов и процессов хемосорбции на поверхности твердых тел.

Уравнение Шредингера лежит в основе квантово-химических расчетов, проведенных в данном диссертационном исследовании [14, 22, 83]. Прямой расчет многоэлектронных атомов и многоатомных систем представляется нетривиальной задачей в силу значительного объема необходимого расчетного времени. Сложность расчетов подчеркивается невозможностью точного моделирования даже молекулы водорода. По этой причине в квантовой химии

значение приобретают полуэмпирические (приближенные) методы решения этого уравнения. По степени приближения все квантово-химические методы можно разделить на неэмпирические (*ab initio*, полуэмпирические, эмпирические (группа методов молекулярной механики) и методы молекулярной динамики [73, 105].

HyperChem – программный комплекс, который позволяет моделировать молекулярные структуры и свойства систем методами квантово-химического моделирования. Комплекс представляет из себя совокупность инструментов для моделирования различными методами, такими как MM+, Amber, OPLS и BIO+ (на базе CHARMM) и CNDO, INDO, MINDO/3, MNDO, AM1, PM3, ZINDO/1, ZINDO/S (полуэмпирические методы) [73, 88, 105].

В рамках данной работы впервые проведено квантово-химическое моделирование в программном комплексе HyperChem молекул аммониевых соединений: алкилтриметиламмоний хлорид, трис- (-оксиэтил) метил-аммоний-метилсульфата (триамона), метиламмония и активного вещества алкамона. Определялись следующие показатели молекул аммониевых соединений: дипольный момент, распределение электростатического потенциала, эффективные заряды гетероатомов, энергии высшей заполненной молекулярной и низшей вакантной молекулярной орбитали. Перечисленные характеристики влияют на процесс наслаивания разноразмерных молекул аммониевых соединений на дисперсных металлах (Al, Cu, Ni и др.) [18]. Наблюдались новые аспекты эффекта синергетического усиления водоотталкивающих и антифрикционных свойств наноструктурированных материалов при совместном использовании четвертичных аммониевых соединений с различной длиной алкильного радикала [17, 32, 105].

Квантово-химическое моделирование молекул органических модификаторов проводилось в программном комплексе HyperChem, согласно полуэмпирическому методу «Modified Neglect of Diatomic Overlap» (MNDO), основанном на решении уравнения Шредингера с применением эмпирических упрощений [14, 23, 73]. Данный метод позволяет проводить оптимизацию геометрии молекул на основе методов молекулярной механики (метод «MM+») и

получать удовлетворительной точности результаты атомных характеристик для больших органических молекул. Методика применения и фундаментальные основы различных эмпирических и полуэмпирических методов расчета изложена в литературных источниках [23, 73, 83].

Для характеристики адсорбционного модифицирования молекулами аммониевых и кремнийорганических соединений на поверхности дисперсных металлов применяли программные продукты GAUSSIAN-09 и GAUSSVIEW [9, 23, 80]. Квантово-химическое моделирование выполнялось методом DFT в сочетании с использованием функционала B3LYP [99], который, по литературным данным [35, 36, 46, 47], применяется при расчете систем, включающих атомы переходных элементов. Использовали стандартный валентно-расщепленный базисный набор 6-31G(d,p) [35, 36]. Эффективный заряд на адсорбате рассчитывали на основе малликеновского анализа заселенностей атомных орбиталей [93].

Для изучения взаимодействия молекул триамина, алкамона и гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости с поверхностью порошка дисперсной меди, смоделирован фрагмент поверхности в виде кластера отдельных атомов. Кластерная модель изучения адсорбционного взаимодействия, находит широкое распространение при проведении квантово-химических расчетов адсорбционного взаимодействия, в т.ч. металлов IV-подгруппы, и доказала свою репрезентативность [82, 84, 103]. Модель адсорбционной поверхности была представлена гранью (111), изображенной на рисунке 2.9. По данным научных трудов, в которых исследовались процессы адсорбции на металлах IV-подгруппы (Cu, Ag, Au) на различных гранях кластеров (001, 011, 111), эта грань (111) менее склонна к изменениям вследствие ее большей термодинамической стабильности, а также экспериментальные данные для системы Ag(111)/C1 показывают наилучшее соответствие энергии адсорбции E_{ads} для кластера (111) [35, 36, 46]. Он представляет собой двухслойный 18-атомный кластер (рисунок 2.9), содержащий 12 атомов в первом и 6 атомов во втором поверхностных слоях [35, 36]. Для дисперсного железа была принята аналогичная

модель кластера, поскольку Fe и Cu имеют достаточно близкие значения электроотрицательности, 4,03 eV и 4,48 eV (По Малликену), соответственно. По справочным данным [22, 65, 75], расстояния R(Cu-Cu) и R(Fe-Fe) в кластере приняты 255,6 пм и 248,3 пм, соответственно. и в ходе расчета не оптимизировались. В расчетах не учитывалось влияние молекул модификатора на строение кластера металла как относительно инертного «остова» [3], и в ходе расчета атомы кластера не оптимизировались. Координаты атомов металла в расчётах были зафиксированы, исходя из предположения, что индуцированные в ходе адсорбции эффекты релаксации решётки невелики [36, 47, 82].

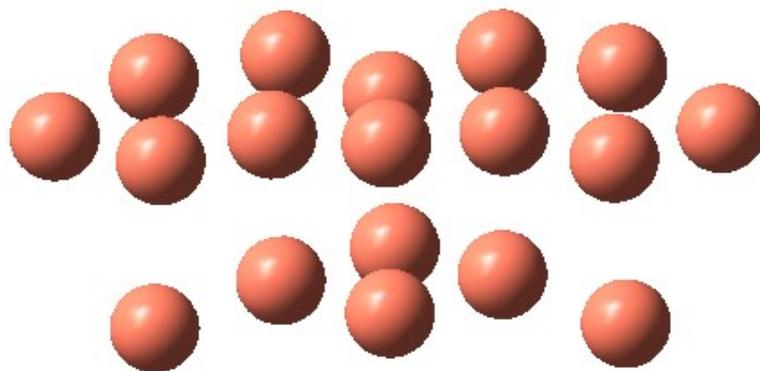


Рисунок 2.9 – Изображение кластера меди ($\text{Cu}_{18}(12,6)$), использованного для изучения процессов адсорбции четвертичных соединений аммония (алкамона и триамона) и этилгидридсилоксана (ГКЖ-94)

2.7 Выводы по главе 2

1. В качестве исходного сырья твердотельного гидридного синтеза применяли оксиды и хлориды Ni (II), Fe (II), Cu (II) и Оленегорский суперконцентрат (99,5 мас.% Fe_3O_4).
2. Для обоснования и выявления особенностей синтеза и строения образцов применялись современные физико-химические методы анализа.
3. В качестве основных исходных подложек для синтеза металлических материалов методом наслаивания разноразмерных молекул четвертичных соединений аммония использовали промышленный порошок меди марки ПМС-1. В качестве образца сравнения применяли также порошок медный ПМ-1 и алюминиевый порошок ПАП-2.

4. Антифрикционные свойства смазочных композиций, содержащих модифицированные металлические материалы, измеряли на машине трения ДМ-29М и акустическим методом на приборе АРП-11.

5. Для квантово-химического моделирования изолированных молекул модификаторов металлов применяли программный продукт HyperChem. Для моделирования аспектов адсорбционного взаимодействия молекул модификаторов с металлом применялся кластерный метод на кластере М (111) с применением программ Gaussian и Gaussview.

ГЛАВА 3 КОМБИНИРОВАННОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ ВОССТАНОВИТЕЛЕЙ В ХОДЕ ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ГИДРИДНОГО СИНТЕЗА МЕТАЛЛОВ И ЭМИССИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

3.1 Особенности комбинированного воздействия восстановителей в ходе твердотельного гидридного синтеза металлов

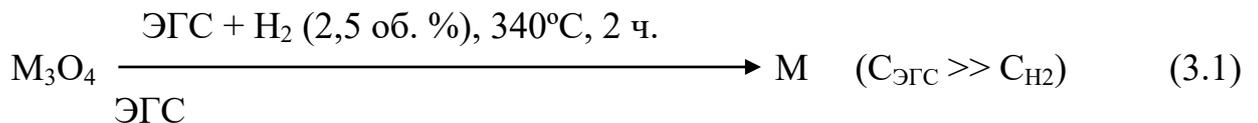
Перспективность получения дисперсных металлических продуктов (Ni, Fe, Cu) с высокими гидрофобными свойствами и термостойкостью из твердофазного оксидного сырья в условиях ТГС доказана в более ранних исследованиях, проводимых в Горном университете под руководством проф. Сыркова А.Г. [64, 76, 113]. Проведение восстановления и модифицирования в среде кремнийгидридных реагентов, метана и других гидридов в едином процессе на одной и той же установке способствует формированию защитной карбосилоксановой пленки на металле, обуславливающей высокие эксплуатационные качества. В работах [64, 104, 113] была показана перспективность обработки в условиях ТГС твердофазного сырья парами метилдихлорсилана, а затем метаном для получения дисперсных металлических продуктов (Ni, Fe, Cu) с высокими гидрофобностью и жаростойкостью. По патенту РФ №2570599 процесс описывается реакциями, приведёнными на рисунке 1.4, и в рамках данной работы является, по сути, объектом сравнения [42].

В целях уточнения физико-химических основ и совершенствования процесса твердотельного гидридного синтеза для минимизации выделения хлороводорода и углекислого газа было предложено использовать в качестве восстановителя пары гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости на основе этилгидридсилоксанов (ЭГС) [104]. Однако одностадийная обработка оксидов металлов (340 °С) не привела к глубокому восстановлению до металла [106, 108], т.к. довольно крупным молекулам ЭГС трудно проникнуть вглубь объема твердой фазы исходного сырья. Это обуславливает необходимость более высокотемпературной (500–600 °С) обработки в метане на втором этапе не только для разрыва связей Si-H хемосорбированных молекул ЭГС, но и для полного

восстановления оксида [33, 113]. На этой заключительной стадии неизбежным при разрушении М-О-связей в среде CH_4 является выделение диоксида углерода, что проверялось экспериментально [104, 113]. При этом в случае восстановления оксида только на первой стадии кремнийгидридным реагентом выделение CO_2 невозможно из-за высокой прочности и термоустойчивости связи Si-C в структуре молекулы восстановителя. Идея данной части исследования заключалась в глубоком восстановлении оксида на первой стадии ТГС за счет проведения восстановления в смеси гидридных восстановителей – органогидридсилоксана и водорода (не более 2,5 об. %) с целью интенсификации процессов восстановления и снижения прямой эмиссии диоксида углерода.

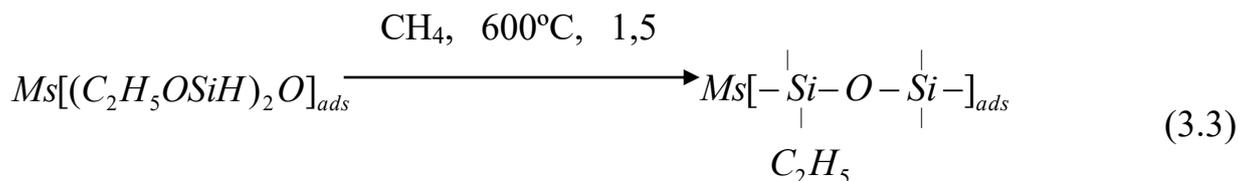
Рассмотрим реакции получения Fe-продукта по предложенному методу из Оленегорского суперконцентрата (ОСК) с содержанием Fe_3O_4 – не менее 99,5%:

I стадия – полное восстановление ОСК в объеме твердой фазы (3.1) и хемосорбции ЭГС на металле (3.2):



В условиях избытка восстановителя (ЭГС) по мере образования металлической поверхности (3.1) на первой стадии происходит хемосорбция продуктов окисления этилгидридсилоксана на поверхности по реакции 3.2.

II стадия – более высокотемпературный процесс обработки в токе метана необходим для уплотнения структуры металла и карбосилоксановой пленки и разрушения связей Si-H (3.3):



Приведенная схема реакций (3.1-3.3) обосновывает целесообразность последующей более высокотемпературной обработки в метане. Наличие на поверхности металла весьма химически активного гидридного водорода Si-H-связи молекулы ЭГС понижает коррозионную устойчивость металла,

восстановленного в среде ЭГС с добавкой H_2 . Обработка в метане ($600\text{ }^\circ\text{C}$) полностью разрушает Si-H-связи в образце, что подтверждается ИК-спектрами твердых продуктов [33] и, по-видимому, уплотняет структуру поверхностного слоя, в том числе за счет дополнительной «сшивки» молекул ЭГС при разрыве Si-H и C-H-связей [104]. Благодаря невысокой концентрации H_2 , водород в основном расходуется на восстановление МО до металла, что минимизирует потенциально возможную газовую коррозию в решетке металла («водородное охрупчивание») [31].

Таблица 3.1 - Химический состав Fe-продуктов ТГС (мас. %) и степень восстановления оксида до металла: $\alpha = [Fe]_{\text{мет.}}/[Fe]_{\text{общ.}}$.

	Fe	O	Si	$\alpha, \%$	Увеличение α	Увеличение [Si]	Снижение [O]
ОСК _{исх.}	71,9	27,4	0,3	0			
I стадия – после восстановления в этилгидридсилоксане (340°C, 2 ч.)							
Fe-продукт по патенту [35]	84,6	10,6	0,6	78,8			
Fe-продукт (при добавке H_2 к ЭГС)	93,9	3,0	0,7	99,7			
II стадия – после обработки в метане (600°C, 1,5 ч.)							
Fe (ТГС)	94,4	2,4	0,8	99,9			

Эксперимент показывает, что в условиях ТГС при восстановлении высушенного ОСК в среде этилгидридсилоксана добавка в газовую смесь 2,5 об.% H_2 , степень восстановления до металла увеличивается с 84,6 до 93,9 % при сохранении неизменного времени восстановления (таблица 3.1). Таким образом, полное восстановление железа достигается уже на первом этапе, о чем также свидетельствует незначительный прирост степени восстановления после высокотемпературной обработки в среде метана. Также можно отметить, что при добавлении в газовую смесь молекулярного водорода происходит не только интенсификация процессов восстановления, но и формирования поверхностных Si-структур, о которой косвенно можно судить по содержанию кремния. По

крайней мере, на начальном этапе синтеза, это может быть связано с ускорением металлизации исходного оксида и появлением доступной реакционноспособной поверхности.

Интенсификации процессов восстановления также наблюдается при восстановлении NiO по динамике степени восстановления, измеренной по изменению магнитного потока в процессе металлизации. На рисунке 3.1 показано, что измеренная степень восстановления до металла при обработке NiO парами ГКЖ-94 на основе ЭГС с небольшой добавкой молекулярного водорода ($C_{H_2} < C_{ЭГС}$) позволяет выйти на полное восстановление оксида ($\alpha=99,5\%$) за 550 минут. В этих же условиях при обработке парами МДХС $\alpha=88\%$. Для сравнения: без добавки водорода к ЭГС $\alpha=65\%$.

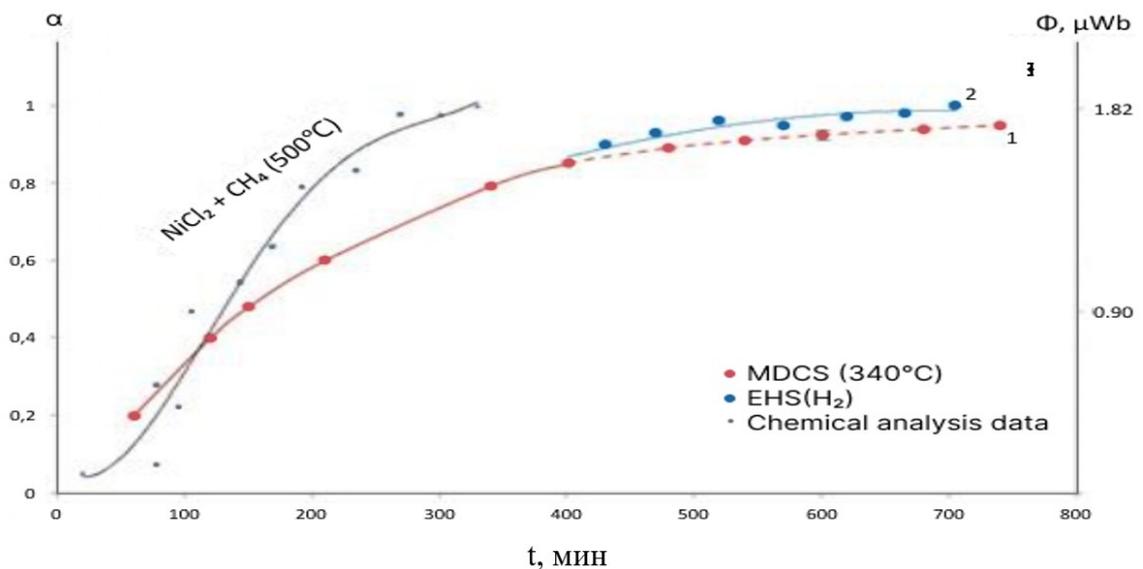


Рисунок 3.1 – Зависимость степени восстановления до металла:

1 – NiO парами МДХС при 340 °С (масса NiO 5 г, поверхность 4 м²/г; 2 – NiO парами гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости (ГКЖ-94) с добавкой H₂ (2,5 об.%) в тех же условиях при 340 °С

Из дифрактограмм (рисунок 3.2) следует, что при восстановлении оксидов Ni, Cu, Fe и NiCl₂ с использованием добавки H₂ при обработке в среде ЭГС на первой стадии, в конечном счете получают твердые продукты, которые обладают полным набором аналитических максимумов, характерных для соответствующих металлических фаз.

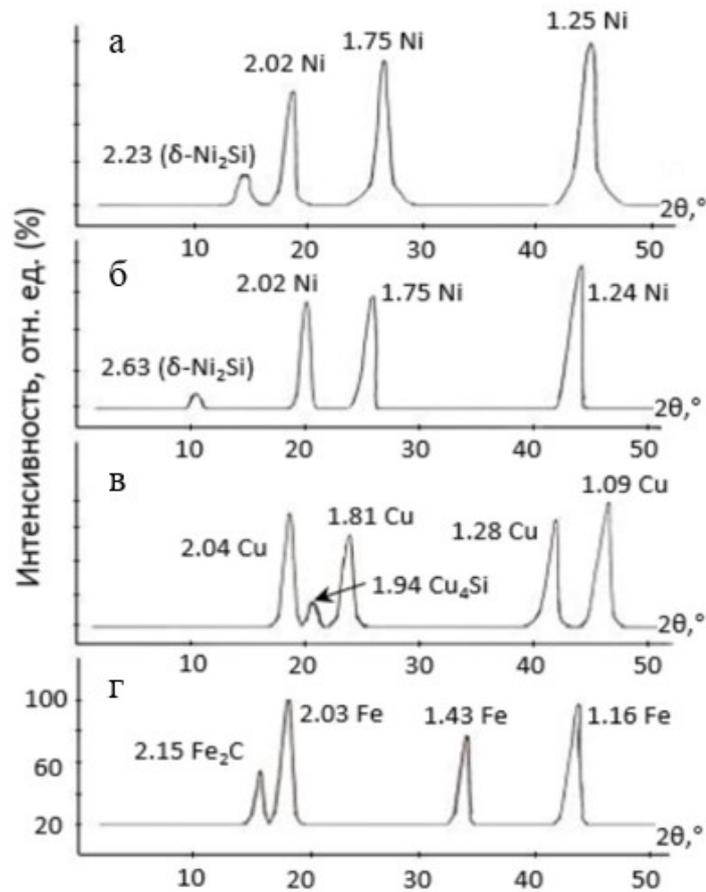


Рисунок 3.2 – Дифрактограммы твердых продуктов ТГС, полученных последовательным восстановлением твердых соединений металлов в парах ЭГС с добавкой H_2 (2,5 об. %) при $340^\circ C$ и CH_4 ($600^\circ C$); из а – $NiCl_2$; б – NiO ; в – CuO ; г – оксида $Fe(II)$

Например, при последовательном восстановлении $NiCl_2$ или NiO парами ЭГС с добавкой H_2 , а затем в среде метана, в дифрактограммах соответствующих твердых продуктов наблюдаются три аналитических максимума дифракции металлического никеля: 1,25; 1,75; 2,02 (получение из $NiCl_2$) на кривой а) или 1,24; 1,75; 2,02 (восстановление из NiO) на кривой б). Одиночные условно силицидные пики, отвечающие межплоскостному расстоянию d 2,23 (Рисунок 3.2, а) или d 2,63 (Рисунок 3.2, б) не позволяют идентифицировать ни одну из известных кристаллических фаз силицида никеля. Механизм ТГС, который осуществляется в области термостабильности ($340^\circ C$) SiH -связи кремнийгидридного реагента ЭГС, предотвращает конкурирующий процесс объемного силицирования металла с формированием межатомных $Ni-Si$ -связей

[33, 107, 113]. Названные выше пики с d 2,23 или d 2,63 по своей интенсивности в 5-10 раз уступают интенсивности максимумов от металлической фазы никеля (Рисунок 3.2, а, б). Несмотря на то, что обработка исходного твердофазного сырья идет при нагревании в кремнийгидридных и углеводородных газовых средах с повышением температуры от 340 до 600 °С, процессы силицирования и карбидизации нехарактерны для всех трех металлов (Ni, Cu, Fe). Это следует из данных рисунка 3.2 и объясняется так. В температурных условиях ТГС, когда на соответствующих стадиях синтеза предотвращается разрушение Si-H и C-H связей восстановителя, не образуются низковалентные формы (состояния) кремния или углерода, которые благоприятны для формирования силицидов и карбидов металлов [33, 107, 113].

Таблица 3.2 - Химический состав металлических продуктов ТГС

Образец	М, масс. %		Si, масс. %		C, масс. %
	Хим. ан.	РФЛА	Хим. ан.	РФЛА	Хим. ан.
NiCl ₂ +ЭГС(H ₂)+CH ₄	96,1±0,2	–	2,2±0,1	–	1,5±0,1
NiO+ЭГС(H ₂)+CH ₄	95,9±0,2	95,7	2,3±0,2	2,0	1,6±0,1
CuO+ЭГС(H ₂)+CH ₄	95,4±0,1	94,9	2,4±0,6	–	1,5±0,2
ОСК+ЭГС(H ₂)+CH ₄	94,4±0,4	–	0,8±0,4	–	1,5±0,1

*Хим. ан. – химический анализ; РФЛА – рентгенофлуоресцентный анализ.

Данные по химическому составу металлических продуктов ТГС, полученные предложенным методом, в таблице 3.2 показывают, что содержание металла, кремния и углерода близко к соответствующим концентрациям элементов в металлических образцах, синтезированных по схеме MO+МДХС+CH₄ [60, 104, 113]. Минимальное содержание кремния наблюдается у Fe-продукта, полученного из ОСК, который обладает в разы меньшей удельной поверхностью (3 м²/г), чем Ni- и Cu- металлические продукты. Данные химического анализа также показывают, что образование силицидов металлов и карбидов (в случае железа) не происходит, подтверждая результаты рентгенофазового анализа на рисунке 3.2.

Таким образом, обработка парами ЭГС с добавкой молекулярного водорода позволяет быстрее восстанавливать оксиды металлов, чем при обработке парами

МДХС. Небольшие молекулы водорода легче проникают к глубинным участкам оксида, чем ЭГС. Мономолекулярная пленка ЭГС на металле (см. схему выше) не является препятствием для молекул водорода. Невысокая концентрация H_2 , не более 2,5 об. %, является безопасной с точки зрения возможности воспламенения при контакте с воздухом в случае разгерметизации реактора.

С точки зрения пожаро- и взрывобезопасности, допустимая концентрация H_2 в газовой смеси 1,0-3,0 об. % [11, 12, 21, 39]. Для сравнения у SiH_4 диапазон безопасных концентраций сужен до 0,5-1,0 об. % [64]. Выбор в качестве базовой концентрации 2,5 об. % H_2 в I научном положении и в таблице 3.3 связан с ее безопасностью (со страховкой в 0,5 об. %) и ее достаточной величиной для эффективного восстановления [31, 60, 66].

Таблица 3.3 - Сравнение прямой эмиссии диоксида углерода для известных ТГС-процессов и предложенных методов восстановления оксидов

Процесс	Эмиссия CO_2 в кг CO_2 / кг (металла)	Температура процесса, °C
Последовательное восстановление CuO по патенту [42]	0,06	не более 600
Восстановление NiO по патенту [42]	0,08	не более 600
Восстановление оленегорского суперконцентрата (близкого по составу к Fe_3O_4) по патенту [42]	0,10	не более 600
Последовательное восстановление CuO парами ЭГС с добавкой H_2 (2.5 об. %) и метаном [113]	0,03	не более 600
Последовательное восстановление NiO по аналогичной программе [113]	0,04	не более 600
Последовательное восстановление оленегорского суперконцентрата (99,5 мас. % Fe_3O_4) по аналогичной программе [113]	0,05	не более 600

Экспериментальные данные, приведенные в таблице 3.3, убедительно свидетельствуют, что достоинством предложенного варианта восстановления в условиях ТГС, по сравнению с исследованиями других авторов [27, 33, 76], является также улучшение экологии ТГС, выраженного в практически полном снижении прямой эмиссии диоксида углерода (углеродного следа) до уровня 0,03-0,05 кг CO₂ / кг металлических продуктов. Это связано с невозможностью выделения CO₂ при восстановлении оксида металла на первой стадии парами кремнийгидридного восстановителя (ЭГС) с добавкой H₂, что обусловлено высокой прочностью связи и термостабильностью связи Si–C в структуре молекулы восстановителя (ЭГС).

Сопоставление предложенного способа с промышленными процессами получения металлов, где используются углерод- и метан-содержащие восстановители (рисунок 1.2), показывает, что в твердотельных процессах восстановления до металла из таблицы 3.3 количество выделяющегося CO₂ не менее, чем в 10 раз ниже. Надо отметить также, что последние цифры по эмиссии CO₂ в таблице 3.3 (0,03-0,05 кг CO₂ / кг) по порядку величины находятся на уровне погрешности газохроматографического метода ($\pm 0,025$ кг CO₂ / кг), которым эта эмиссия измерялась.

Таким образом, материал, приведенный в данном параграфе, обосновывает второе научное положение диссертации.

3.2 Квантово-химическое моделирование молекул потенциальных восстановителей

В таблице 3.4 приведены рассчитанные с помощью программы HyperChem значения энергии нижней вакантной молекулярной орбитали (НВМО) для веществ, которые исследовались как восстановители-модификаторы в работах [27, 33, 104]. Для веществ, которые имеют отрицательные значения энергии НВМО (у нас это метиламмоний, препарат Алкамон на основе ЧАС) характерны электрофильные свойства [71]. Как восстановители они малоперспективны и примеров их использования в этом качестве в литературе не обнаружено. Начиная с препарата Триамон на основе препарата трис-(β -

оскиэтил)метиламмонияметилсульфата (ТОМAM), энергия НВМО становится положительной (+0,38 эВ), что свидетельствует о лучшей способности, чем у Алкамона, отдавать электроны. Среди приведенных в таблице 3.4 веществ есть традиционные восстановители (СО, СН₄, Н₂), нуклеофильные свойства которых увеличиваются в ряду: СО < СН₄ < Н₂.

Таблица 3.4 – Ряды усиления электрофильно-нуклеофильных свойств восстановителей (модификаторов) [113]

Вещество	Энергия НВМО*, эВ
Метиламмоний	-3,45
Алкамон	-1,95
ТОМAM (триамон)	0,38
Метилдихлорсилан	0,65
СО	1,56
Метилгидридсилоксан	2,29
Этилгидридсилоксан	2,37
SiH ₄	2,79
Метан	4,33
Н ₂	4,78

*НВМО – низшая вакантная молекулярная орбиталь.

В принципе, приведенный ряд в таблице 3.4 не противоречит данным о химической активности перечисленных восстановителей при обработке оксидов железа ниже 750 °К, которые получены из результатов газохроматографического анализа продуктов реакции [78, 101]. Увеличение нуклеофильных свойств в приведенном выше ряду означает возрастание способности вещества отдавать электроны. Исходя из сказанного, можно полагать, что энергия НВМО (нуклеофильные свойства) может быть первичным оценочным критерием, чтобы использовать вещества, приведенные в таблице 3.4, в качестве эффективных восстановителей или модификаторов, которые могут взаимодействовать с другими веществами (в том числе, с металлами) по донорно-акцепторному механизму. Особой интерес представляет этилгидридсилоксан ЭГС – активное

вещество кремнийорганической жидкости ГКЖ-94 (ГКЖ-94 по ГОСТ 10834-76). Пары этой жидкости уже используются как восстановитель для соединений Ni, Fe, Cu и как модификатор промышленных порошков Ni, Fe, Cu, Al [105, 110]. В традиционной практике ГКЖ-94 – промышленный гидрофобизатор различных материалов и инструментов, наносимый из растворов [72].

Из таблицы 3.4 следует, что ЭГС может быть неплохим восстановителем, не уступающим метилгидридсилоксану с меньшим углеводородным радикалом ($-CH_3$) у атома кремния. Оправданным также является применение ЭГС в комбинации с более сильными восстановителями: CH_4 и H_2 . При подборе «партнеров» для ЭГС, конечно, надо учитывать и иные факторы: химию восстановления, токсичность, пожароопасность вещества, адсорбируемость на оксиде М, скорость диффузии и др. [56, 57, 64, 113]. Поэтому SiH_4 при восстановлении оксидов не годится в этом качестве, т.к. он взрыво- и пожароопасен, при окислении образует труднолетучие оксиды и оксигидриды кремния [21, 104, 113]. Сравнивая НВМО метилгидридсилаксана и ЭГС, рассчитанные в программе HyperChem, можно отметить несколько более выраженные электрофильные свойства у первого восстановителя (МГС). Поскольку хемосорбция органогидридсилоксана на металле в ходе ТГС связана, по данным XPS, со смещением электронной плотности с металла на вакантные 2р-орбитали кремния по схеме $M \rightarrow Si$ [27, 104, 105], то МГС обладает, по видимому, некоторым преимуществом как акцептор электронов для формирования более сильного взаимодействия металл-кремний.

3.3 Выводы по главе 3

Показано, что при получении дисперсных металлических продуктов ($S_{уд}$ 3-60 m^2/g), содержащих защитную пленку кремнийорганического происхождения на поверхности, последовательным восстановлением оксидного сырья кремнийгидридным реагентом (1-я стадия) и затем метаном (2-я стадия) в условиях твердотельного гидридного синтеза, металл ($M = Ni, Cu, Fe$) можно восстановить практически полностью уже на 1-ой стадии, если добавить к парам этилгидридсилоксана (ЭГС) не более 2,5 об. % H_2 , что приводит к

интенсификации процессов восстановления и модифицирования. При этом снижается в разы и более прямая эмиссия диоксида углерода до уровня 0,03-0,05 кг CO₂/ кг (М) по сравнению с исследованиями других авторов.

Установленные квантово-химические особенности молекул восстановителей металлов коррелируют с существующими физико-химическими представлениями о смещении электронной плотности по схеме $M \rightarrow Si$ и с экспериментальными данными о восстановлении оксидов и хлоридов металлов методом ТГС.

ГЛАВА 4 АНТИФРИКЦИОННЫЕ И ВОДООТТАЛКИВАЮЩИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ МЕТАЛЛОВ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ АСПЕКТЫ ИХ ФОРМИРОВАНИЯ

4.1 Водоотталкивающие и антифрикционные свойства поверхностно-модифицированных металлов

Стабилизация функциональных свойств твердых металлов, как дисперсных, так и компактных, а также регулирование их реакционной способности, улучшение водоотталкивающих, антифрикционных и антикоррозионных свойств путем создания тончайших защитных пленок на поверхности является актуальной проблемой современной химической науки. Одним из перспективных подходов является разработанный в СПбГУ метод наслаивания разноразмерных молекул аммониевых соединений на металлах (патент РФ № 2425910), внедренный на ряде предприятий минерально-сырьевого комплекса РФ и РБ [33, 51, 60]. Один из перспективных путей совершенствования технологии – квантово-химическое моделирование сложно сопряжённых процессов структурообразования на твердой поверхности.

В рамках проведенных исследований применялись порошки дисперсных металлов марок ПАП-2 (Al) и ПМС-1 (Cu). Для обработки порошков из газовой фазы использовали промышленно-выпускаемые поверхностно-активные вещества (ПАВ) – алкамон и триамон. Также были проанализированы молекулы иных аммониевых соединений, используемых другими авторами для аналогичных целей модифицирования поверхности металлов - алкилтриметиламмоний хлорид и метиламмоний. Так, для антикоррозионной защиты углеродистых сталей в кислых средах из водных растворов ЧАС наносят алкилтриметиламмоний хлорид (АТМАХ). По мнению авторов работ [27, 94, 105], большой органический радикал ($C_{10}-C_{16}$) и наличие в структуре реакционноспособного хлора не позволяют достичь максимального защитного эффекта от этого четвертичного соединения аммония. Интерес к названным аммониевым соединениям объясняется использованием их в качестве модификаторов при газофазном и жидкофазном нанесении аммониевых соединений на компактных металлы и порошки.

Для наиболее точного описания процесса донорно-акцепторного взаимодействия ЧАС с дисперсными металлами рассматривались порошки дисперсной меди ПМС-1 с площадью удельной поверхности $0,16 \pm 0,03 \text{ м}^2/\text{г}$. В то же время для характеристики влияния молекулярного наслаивания ЧАС на распределение кислотно-основных центров Льюиса и Бренстеда, в качестве металла-подложки использовался дисперсный порошок алюминия ПАП-2 и меди ПМС-1.

Модифицирование образцов дисперсной меди производилось по запатентованной методике и подтверждалось EDX-спектроскопией [107, 110]. Поскольку исходный Cu-порошок не содержал заметных количеств серы, по ее количеству можно судить о хемосорбции ЧАС. Химический состав исходного порошка: меди – не менее 91.6 ат.%, кислорода – 3,1 ат.%, углерода – 4,7 ат.%. После обработки в парах А соответствующий медный образец Cu/А с удельной поверхностью $0,35 \text{ м}^2/\text{г}$ содержит 0,12 ат.% серы. Образец вида Cu/Т с удельной поверхностью $0,32 \text{ м}^2/\text{г}$ характеризуется следующим содержанием S 0,22 ат.% серы. Образец Cu/Т/А с поверхностью $0,36 \text{ м}^2/\text{г}$, полученный последовательной обработкой в парах триамина и алкамона: 0,39 ат.% серы [105, 107]. В дополнение, измеренные РФЭ-спектры (прибор Escalab 220 iXL, Университет г. Лейпцига) показывают наиболее сильное электронное взаимодействие между металлом и адсорбированными ЧАС в случае образца Cu/Т/А, что коррелирует с известными для него наибольшей гидрофобности и существенным антифрикционным эффектом [60, 90, 105].

Ранее было доказано, что хемосорбция катионных ПАВ на основе четвертичных соединений аммония благотворно влияет на адсорбционно-химические и антифрикционные свойства металлов, таких как, например, алюминий [105, 110, 111]. Не менее интересными объектами модифицирования являются порошки дисперсной меди, как с точки зрения химии поверхности, так и в плане обилия возможных приложений [10, 40, 60]. Изучалось изменение водоотталкивающих свойств дисперсной меди с адсорбированными четвертичными аммониевыми соединениями на поверхности в процессе

взаимодействия насыщенных паров воды (5-24 ч). Данная тематика актуальна не только с точки зрения регулирования различных свойств поверхности дисперсных металлов, но и с точки зрения установления количественных взаимосвязей вида «синтез-состав-строение-свойства» для различных гетерогенных материалов, содержащих на поверхности металла хемосорбированные вещества-модификаторы [59, 91].

На основе проведенных опытов по анализу водоотталкивающих свойств различных образцов меди была составлена сводная таблица экспериментов (таблица. 4.1), где представлены относительная величина адсорбции паров воды (a), отражающая гидрофильности образцов, величина характеризующая гидрофобность ($1/a$), время экспозиции и тип образца [111].

Таблица 4.1. – Сводная таблица измерений водоотталкивающих свойств образцов [111]

Образец	Время экспозиции, ч							
	3		6		12		24	
	а, отн. ед	1/а	а, отн. ед	1/а	а, отн. ед	1/а	а, отн. ед	1/а
Сu-исходный	0,00437	229	0,00438	229	0,00655	153	0,00657	153
Сu/(А+Т)	0,00197	509	0,00295	339	0,00393	255	0,00394	255
Сu/А	0,00598	167	0,00498	201	0,00497	201	0,00499	201
Сu/Т	0,00401	250	0,00404	250	0,00501	200	0,00509	200
Сu/Т/А	0,00399	251	0,00499	201	0,00598	167	0,00599	167
Сu/ГКЖ	0,00293	341	0,00294	341	0,00391	256	0,00488	205

В качестве базового для описания процесса адсорбции паров воды на металле во времени было использовано кинетическое уравнение массообмена (4.1-4.2) для подобных процессов [13, 26, 48], где $n(t)$ – функция количества адсорбированной воды, k – кинетический коэффициент адсорбции, t – время, a – величина сорбции паров воды.

$$\frac{dn(t)}{dt} = k \times n(t) \Rightarrow n(t) \sim e^{kt}, \text{ где } n(t) \sim a \quad (4.1)$$

После простейших преобразований получаем, что

$$1/a \sim 1/n(t) \sim e^{-kt} \quad (4.2)$$

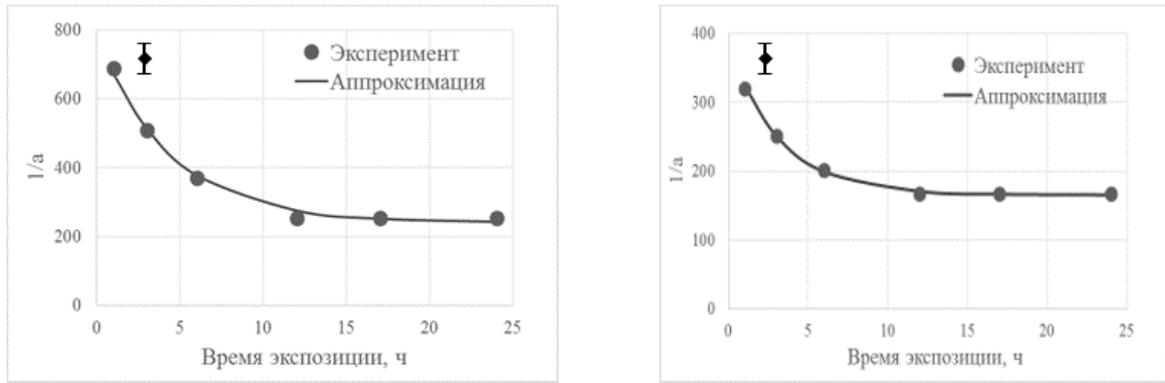
На основе экспериментальных данных в среде MathCad построены корреляционные зависимости (рисунок 4.1). Участок графика параллельный оси ОХ (t) соответствует стадии насыщения сорбента водой. Составлено математическое описание функции $1/a=f(t)$, характеризующееся достаточно высоким коэффициентом достоверности R^2 (таблица 4.2), приведенным ниже.

Таблица 4.2. – Уравнения зависимости $1/a=f(t)$ и коэффициент достоверности

Образец	Уравнение зависимости $1/a=f(t)$	Коэффициент достоверности R^2
Cu	$f(t) = 104 + 201e^{-0,126t}$	0,838
Cu/(A+T)	$f(t) = 241 + 542e^{-0,229t}$	0,982
Cu/T/A	$f(t) = 165 + 217e^{-0,31t}$	0,997
Cu/T	$f(t) = 191 + 94e^{-0,126t}$	0,838

Форма кривых и тип уравнений согласуются с полученными для других видов гидрофобных адсорбентов в Институте общей физики РАН в Москве [5, 26, 55]. Предыдущие исследования на дисперсном алюминии при существенно большем времени взаимодействия с насыщенными парами воды (более 320 ч) показали осцилляции водоотталкивающих свойств, которые описываются набором элементарных функций ($\ln t$, t^2 и функцией Гаусса) [20, 27, 31].

Образец вида Cu/(A+T) через 24 часа взаимодействия с насыщенными парами воды остается самым гидрофобным (максимальные значения $1/a$) (таблица 5.1). Из данных рисунка 4.1 и таблицы 4.2 следует, что образцы, обработанные Т и А в смесевом и последовательном режиме (максимальное значение коэффициента k), достигают насыщения поверхности водой при адсорбции «быстрее» исходной меди и образца с обработкой только одним модификатором (Т).



а)

б)

Рисунок 4.1. – Графики зависимости $1/a=f(t)$ для образцов вида Cu/A+T (а) и Cu/T/A (б)

Помимо исследования адсорбционных свойств, полученных наноструктурированных материалов, были исследованы трибологические характеристики смазок, содержащих названные материалы:

- интегральный показатель трения, измеренный на модернизированном сверлильном станке НС-12АМ, приспособленном для измерения показателя акустической эмиссии при трении на сертифицированном приборе АРП-11;
- сила и коэффициент трения в подшипнике скольжения при смазке, сертифицированная машина трения ДМ-29М.

На рисунке 4.2 показана интегрального показателя трения D от давления в точке контакта для масла И-20 с поверхностно-модифицированными образцами на основе дисперсной меди. Добавка присадок обработанных последовательно Т и А существенно улучшает антифрикционные свойства смазки, особенно при высоких нагрузках.

Как и в работах [27, 105] с образцами на основе дисперсного алюминия (ПАП-2) наилучшие антифрикционные свойства присадок проявляются при обработке обоими модификаторами – последовательно или в смеси.

Таблица 4.3 – Сопоставление адсорбции паров воды (а) на поверхностно-модифицированном металле (Cu) с величиной интегрального показателя трения D (давление P=47 МПа)

Вид порошка-наполнителя	a_{H_2O}	D для индустриального масла с порошком
Cu/A	0,0299	1300
Cu/T	0,0268	1100
Cu/T/A	0,0260	270
Cu	0,0445	-
Cu/(A+T)	0,0310	1480

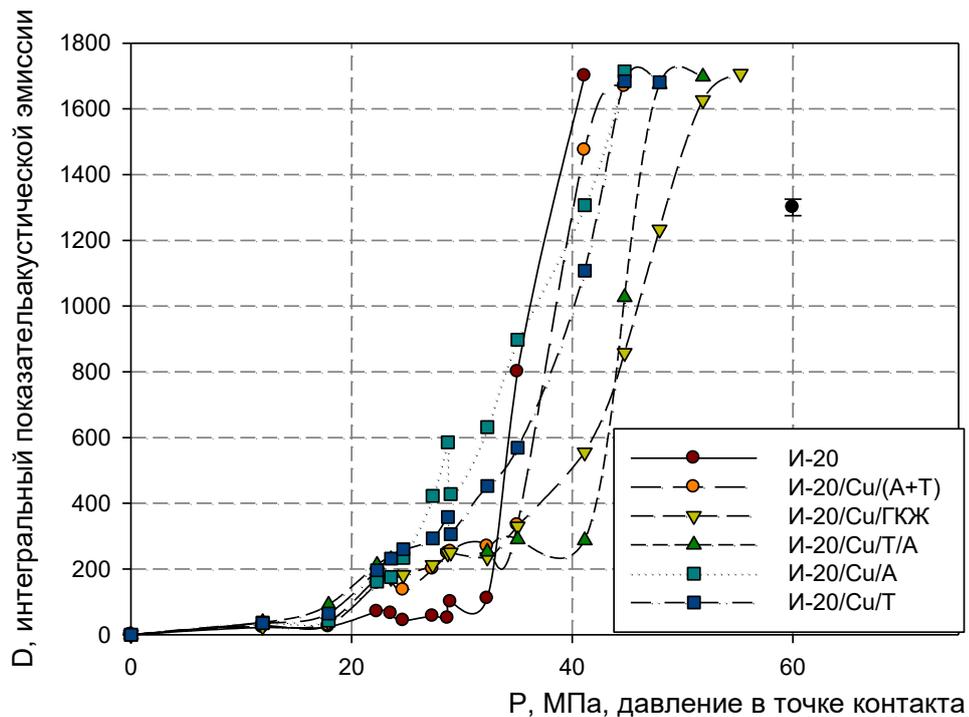


Рисунок 4.2 – Характеристика интегрального показателя трения D трибосистемы типа металл-масло И-20 при различном давлении в точке контакта [27]

В рамках данной работы впервые было проведено измерение силы ($F_{тр}$) и коэффициента трения (f) для трибосистем (медный порошок-индустриальное масло И-20) на машине трения ДМ-29М. Из данных рисунка 4.3 и таблицы 4.4 следует, что наибольшее снижение силы и коэффициент трения в подшипнике скольжения машины трения ДМ-29М при смазывании индустриальным маслом

И-20 обеспечивает медный порошок (ПМС-1), обработанный в смесевом (Cu/(A+T)) и последовательном режиме (Cu/T/A) обоими модификаторами (алкамоном и триамоном). Интересно, что образцы Cu/T/A и Cu/(A+T), обработанные обоими модификаторами, превосходят по трибологическим свойствам в составе смазок образцы, модифицированные обоими модификаторами. Этот, по сути, синергетический эффект проявляется как при оценке антифрикционных свойств на основе интегрального показателя трения D (таблица 4.3), так и на машине трения ДМ-29М (таблица 4.4). При анализе данных таблицы 4.3 и таблицы 4.4 наблюдается превосходство присадки вида Cu/T/A над присадками, обработанными только одним модификатором и, также над присадками аналогичного вида Al/(A+T) и Al/T/A, на основе дисперсного алюминия (ПАП-2), исследованными ранее [27]. Также интересным является аналогичное влияние обработки (последовательной и из смеси) обоими модификаторами (А и Т) на трибологические и водоотталкивающие свойства для различных по природе металлов (алюминия и меди). Приведенные факты свидетельствуют о схожих закономерностях влияния программы поверхностного модифицирования А и Т препаратами на Al и Cu на водоотталкивающие и антифрикционные свойства получаемых дисперсных металлических материалов.

По развиваемым представлениям [27, 105, 113] наблюдение более значительного антифрикционного эффекта на образцах при высоком нагрузочном давлении связано со следующим: при приближении к режиму «сухого трения» антифрикционные свойства трибосистемы в значительной мере определяются свойствами поверхности твердой присадки. Поэтому, очевидно, что при жидкостном и граничном режиме трения (более «мягком» режиме) в установке ДМ-29М антифрикционные качества твердых присадок несколько «смазываются», поскольку в таком случае сила трения больше определяется свойствами молекул жидкой смазки (масла). Как видно из рисунка 4.4 антифрикционный эффект в трибосистеме с металлическими присадками по сравнению с маслом И-20 без присадок увеличивается в процентном выражении по мере увеличения нагрузочного давления в зоне трения и подчиняется

линейному закону. Возрастание антифрикционного эффекта связано, по-видимому, с усилением влияния поверхности твердой присадки при переходе от жидкофазного режима трения к граничному, и в дальнейшем к «сухому».

Таблица 4.4 – Характеристика образцов Cu-добавки (1 мас. %), в т. ч. уравнение взаимосвязи $F_{mp} = \Phi(N)$, изменение F_{mp} (ΔF_{mp}) относительно исходного масла и на величину коэффициента трения (f).

№	Присадка к маслу И-20	Уравнение $F_{mp} = \Phi(N)$	R^2	ΔF_{mp} (ср), %	ΔF_{mp} (N=5 кН), %	f (N=5кН)
1	Al/(A+T) [4]	$y = 0,0370x + 12,47$	0,991	-11,41	-15,92	0,0075
2	Al/T/A [4]	$y = 0,0480x + 10,81$	0,992	-7,75	-3,69	0,0079
3	И-20 (без добавки) [4]	$y = 0,0500x + 12,29$	0,994	0	0	0,0089
4	Cu/T/A	$y = 0,0375x + 12,02$	0,995	-13,79	-18,22	0,0063
5	Cu/(A+T)	$y = 0,0393x + 12,43$	0,994	-10,29	-14,39	0,0066
6	Cu/T	$y = 0,0395x + 14,69$	0,997	-9,04	-1,86	0,0072
7	Cu	$y = 0,0412x + 15,09$	0,991	+2,65	-2,17	0,0083
8	Cu/A	$y = 0,0418x + 15,90$	0,985	+6,46	-1,40	0,0091

Необходимость исследования трибосистем в широком диапазоне нагрузочных давлений объясняется распространенностью применения нефтяного индустриального масла в промышленности для смазывания широкой номенклатуры станочного и горного оборудования, характеризующегося неравномерностью нагрузки на рабочий орган. Например, при металлорежущей обработке кованных заготовок с неравномерным распределением механических характеристик (твердости и прочности) и зачастую встречающемся явлении поверхностной закалки [40, 74].

Таблица 4.5 – Зависимость величины коэффициента трения (f) от нагрузочного давления в диапазоне 50-500 кгс на машины трения ДМ-29М

№	Добавка	f , 50 кгс	f , 100 кгс	f , 150 кгс	f , 250 кгс	f , 500 кгс
1	Al/(A+T)	0,0299	0,0173	0,0125	0,0086	0,0064
2	Al/T/A	0,0275	0,0164	0,0127	0,0091	0,0074
3	И-20	0,0308	0,0185	0,0134	0,0098	0,0077
4	Cu/T/A	0,0281	0,0167	0,0118	0,0084	0,0063
5	Cu/(A+T)	0,0291	0,0173	0,0125	0,0088	0,0066
6	Cu/T	0,0339	0,0193	0,0139	0,0098	0,0069
7	Cu	0,0339	0,0205	0,0146	0,0103	0,0075
8	Cu/A	0,0372	0,0209	0,0146	0,0105	0,0077

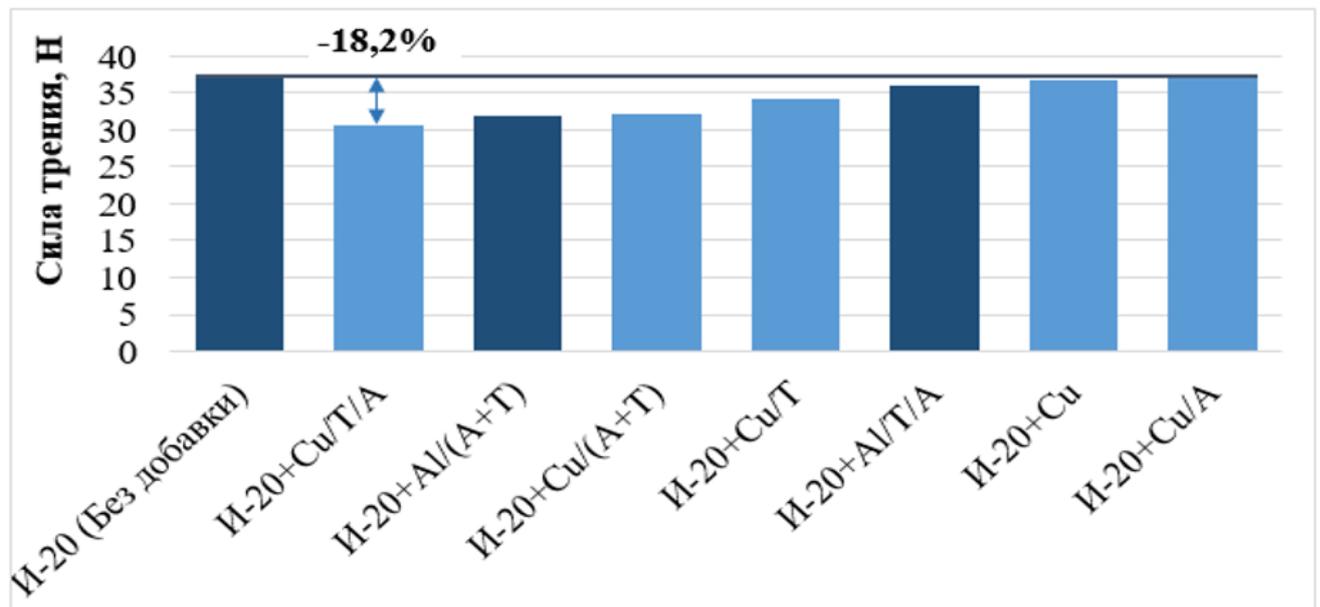


Рисунок 4.3 – Значение силы трения в трибосистеме при нагрузке $N=5000$ Н, содержащей присадки (1 мас. %) на основе дисперсной меди, модифицированные в различных режимах

Зависимость между силой трения и нагрузкой для смазочных композиций с различными Cu-присадками и исходного индустриального масла И-20 аппроксимирована линейной зависимостью со степенью достоверности R^2 в

диапазоне 0,985 – 0,997. Полученные уравнения вида $y = kx + b$ соответствуют формуле для граничного трения (4.4):

$$F_{mp} = k(N + Sp_0), \quad (4.4)$$

где k – коэффициент трения в диапазоне изменения N (50-500 кН);

N – нагрузка (сила нормального давления);

S – площадь контакта между телами;

p_0 – добавочное давление, обусловленное силами межмолекулярного притяжения [40] между контактирующими твердыми телами в паре трения.

Cu-добавки, которые максимально снижают силу и коэффициент трения в трибосистеме (Cu/T/A, Cu/(A+T)) соответствуют уравнениям с минимальными коэффициентами пропорциональности k .

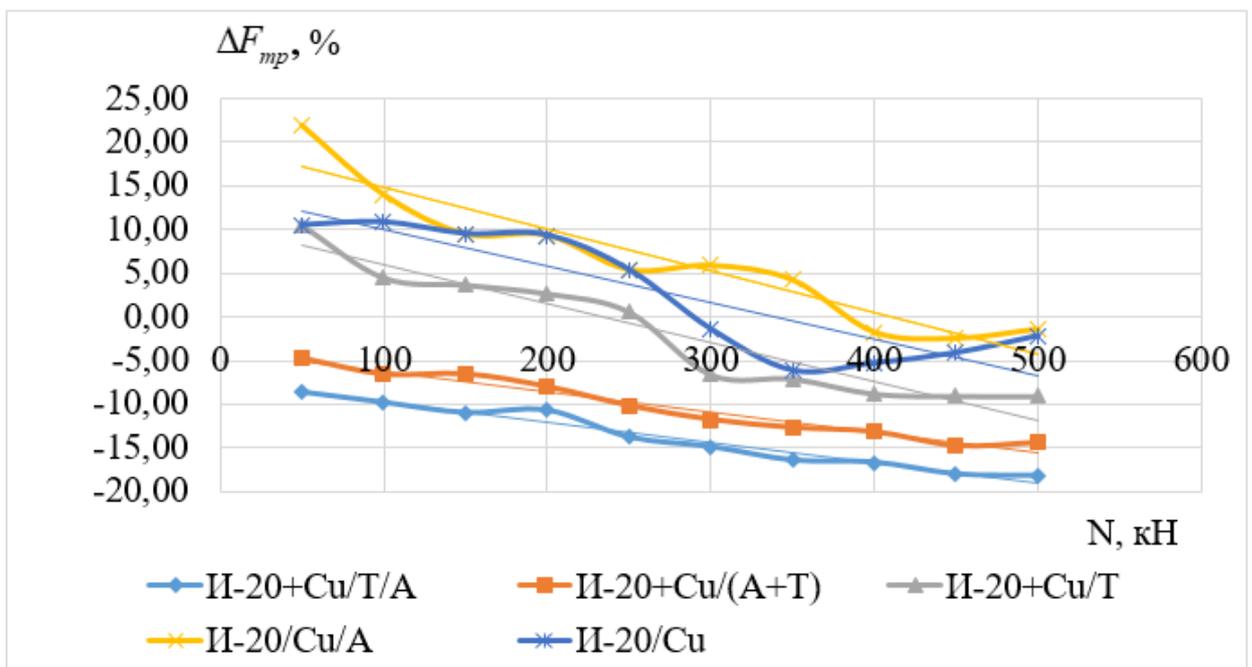
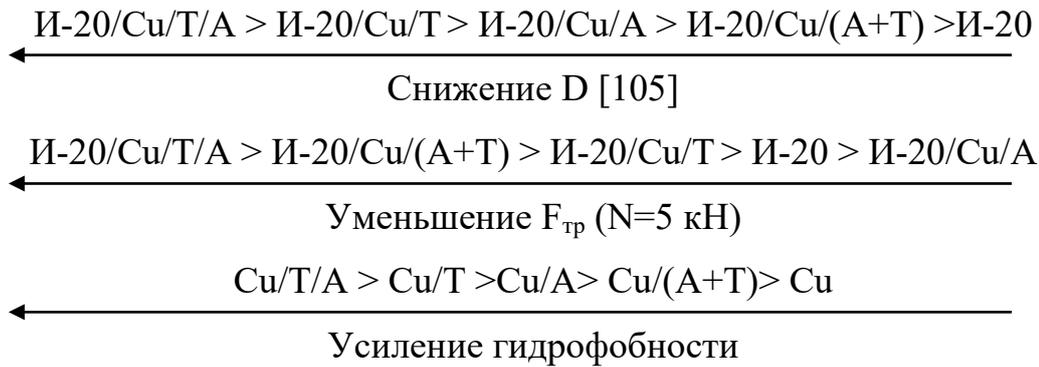


Рисунок 4.4 – Зависимость антифрикционного эффекта в трибосистеме от нагрузки для добавок на основе дисперсной меди ПМС-1, модифицированное в различных режимах

В результате анализа рисунка 4.3 и таблицы 4.4 сформированы ряды усиления антифрикционных и водоотталкивающих свойств ($\sim 1/a$) медьсодержащих присадок:



Как видно из сопоставления рядов, антифрикционное качество медных присадок в составе трибосистем увеличивается по мере роста гидрофобности последних. Тем не менее, просто нанесение гидрофобного вещества (А или Т) на дисперсный порошок меди (ПМС-1) не позволяет реализовать потенциал антифрикционного эффекта в полной мере. Наилучшими трибологическими свойствами обладают медные образцы, содержащие в поверхностном слое триамон с небольшим по размеру (C_1-C_2) органическим радикалом у атома азота. Это, очевидно, способствует тому, что молекулы Т относительно легко заполняют «прорехи» заводской стабилизирующей пленки ПАВ на металле. Также, благодаря стерической доступности электродонорных центров в триамоне, создаются благоприятные условия для взаимодействия М-Т металл – ЧАС. В пользу вышеизложенного свидетельствует также трибологическая характеристика образца Cu/A, обработанного исключительно алкамоном, добавка которого в состав масла не приводит к усилению антифрикционных свойств (снижению в таблице 4.5) по сравнению с добавкой исходного медного порошка (ПМС-1).

При сопоставлении рядов водоотталкивающих и антифрикционных свойств, интересно поведение присадки Cu/(A+T), обработанной обоими модификаторами из смеси: являясь одной из наименее гидрофобных при сравнительно мягких условиях трения, показывает значительный антифрикционный эффект, что может косвенно свидетельствовать о неприоритетности фактора гидрофобности перед фактором адгезии покрытий к твердой поверхности. Значимость адгезии для достижения хороших антифрикционных и защитных свойств подтверждает представления, развитые в [107, 110, 111] и другими авторами (Абрамзон, Камалова, Сырков) [1, 20, 104].

По рисунку 4.5 и соответствующим рядам хорошо видна тенденция уменьшения интегрального показателя трения по мере увеличения кинетического коэффициента адсорбции. Кинетический коэффициент адсорбции характеризует скорость насыщения гидрофильных центров поверхности модифицированного металла, и соответственно их количество, при прочих равных. Образцу вида Cu/T/A с самым высоким коэффициентом адсорбции (наименьшим количеством гидрофильных центров) соответствует наименьшее значение интегрального показателя трения в трибосистеме.

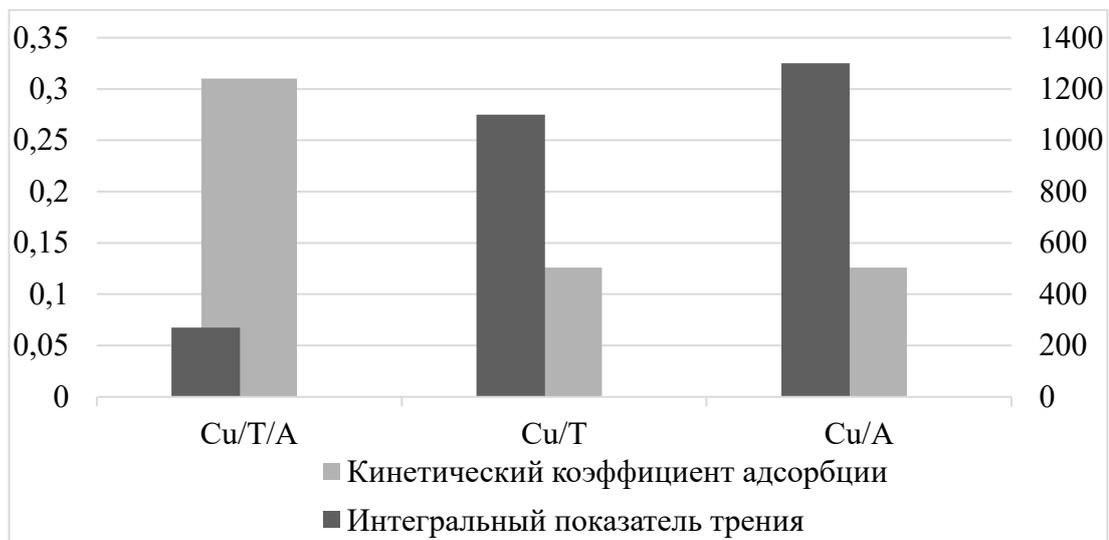


Рисунок 4.5 – Сравнение кинетического коэффициента адсорбции и интегрального D

Аналогичная зависимость между гидрофобностью и антифрикционными свойствами присадок прослеживается и при сопоставлении гравиметрических показателей адсорбции паров. Так, аналогично, наиболее гидрофобный образец Cu/T/A имеет свойство снижать показатель D, пропорциональный силе и коэффициенту трения, в 5-7 раз по сравнению с другими присадками. Таким образом, налицо синергетический эффект по трибологической характеристике D, который отчетливо проявляется в уменьшении D для смазки с добавкой меди в условиях присутствия различных аммониевых соединений и гидрофобизации поверхности. Описанные эффекты соответствуют классическим представлениям Абрамзона и Адамсона [1, 2] о благоприятности усиления средства к металлу

дифильных молекул ПАВ при гидрофобизации поверхности для достижения хороших антифрикционных и защитных свойств.

4.2 Физико-химические аспекты формирования свойств и синтеза аммониевых и кремнийорганических структур на поверхности промышленно-выпускаемых металлических порошков

С целью физико-химического обоснования и анализа закономерностей наблюдаемых экспериментально эффектов гидрофобизации поверхности и антифрикционных свойств в составе смазочных композиций было проведено изучение спектров распределения центров адсорбции и квантово-химическое моделирование молекул при взаимодействии с поверхностью.

Известно, что поверхность любого реального металла редко представлена центрами исключительно металлической природы. Поэтому для адекватного физико-химического обоснования, не только с точки зрения квантовой химии, проведено исследование спектров распределения центров адсорбции на реальных образцах, что позволило проследить изменение природы активных центров на поверхности металлических порошков при нанесении А и Т. Построены спектры распределения центров адсорбции (РЦА) для модифицированных порошков на основе дисперсного порошка меди и алюминия. Принцип основан на селективной адсорбции кислотно-основных индикаторов различной кислотной силы pK_a от -0,3 до 14,2 [38, 51, 63]. Наиболее рельефные спектры распределения центров адсорбции получаются на порошке алюминия (ПАП-2). Его удельная поверхность ($2,6 \pm 0,1$ м²/г) почти в 16 раз превышает удельную поверхность порошка меди ПМС-1. Из рисунка 4.6 следует, что совместная адсорбция А и Т на металле приводит к снижению на порядок количества кислотных центров Льюиса ($pK_a=14,2$) по сравнению с исходным порошком алюминия. Эти центры соответствуют вакантным орбиталям атома Al, способным принимать электронную пару, в том числе при донорно-акцепторном взаимодействии ЧАС с металлом [17, 51]. Также происходит снижение интенсивности пиков при $pK_a=5$ и $pK_a=9,5$, соответствующие гидратно-гидроксильному покрову. Этот факт, по сути, подтверждает тезис о снижении числа гидрофильных центров при

совместном нанесении на металл А и Т. При нанесении Т или А по отдельности, как видно из рисунка 4.6, эффекты гидрофобизации поверхности и экранирования электроноакцепторных центров на металле (область рКа около 14), как правило, выражены слабее. Кроме того, спектры распределения центров адсорбции на дисперсном алюминии (ПАП-2), описанные и приведенные на рисунке 4.6, свидетельствуют о совместном экранировании кислотных (рКа=14,2) и основных (рКа= -0,3) центров Льюиса, что возможно при нуклеофильных и электрофильных свойствах молекул модификаторов соответственно [17, 63, 94].

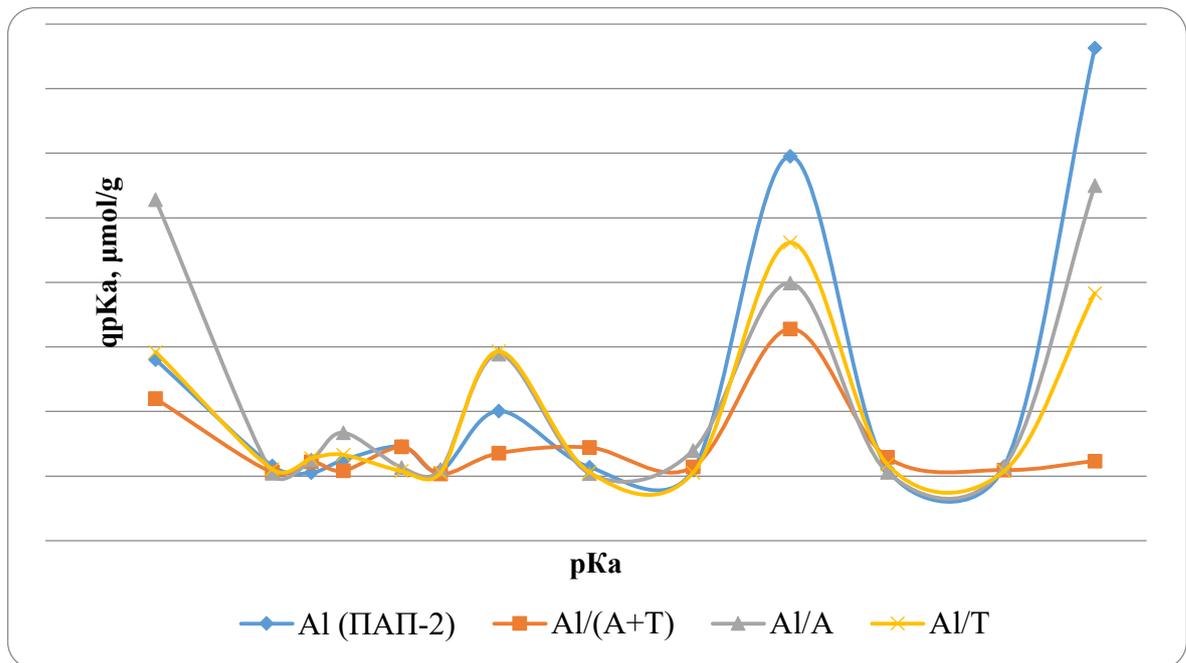


Рисунок 4.6 – Кисотно-основные центры поверхности модифицированного порошка алюминия [51, 107]

Помимо этого, спектры распределения центров адсорбции на порошке меди ПМС-1, описанные и приведенные на рисунке 4.7, свидетельствуют о совместном экранировании кислотных и основных центров Льюиса, что возможно при нуклеофильных и электрофильных свойствах молекул модификаторов соответственно [63, 94].

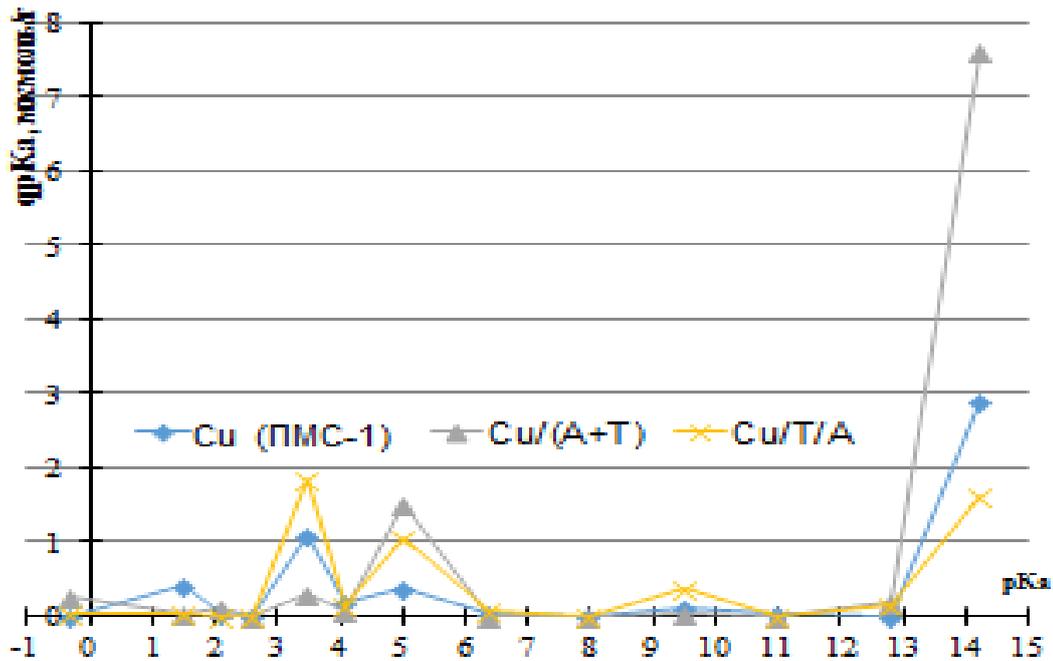


Рисунок 4.7 – Распределение кислотно-основных центров поверхности модифицированного порошка меди

Одной из задач данного исследования является анализ квантово-химических характеристик молекул, с целью дальнейшей оценки и моделирования процесса хемосорбции на поверхности дисперсных металлов. Были определены следующие показатели молекулы: дипольный момент, распределение электростатического потенциала, эффективные заряды атомов, энергии высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) и низшей вакантной молекулярной орбитали (НВМО), энергия ионизации [71].

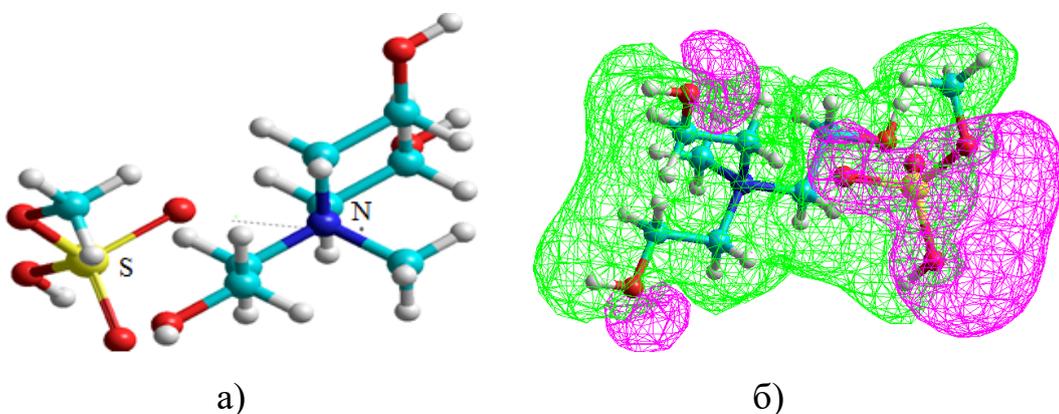


Рисунок 4.8 – Модель молекулы TOMAM: направление дипольного момента (а); распределение электростатического заряда (б)

Знание величины дипольного момента адсорбирующейся молекулы позволяет оценить изменение межфазного потенциала и энергию взаимодействия адсорбата с твердой поверхностью [2, 45, 49]. Дипольный момент молекулы ТОМАМ соответствует значению 5,3 Дебая (Д), а его направление показано на рисунке 4.8. Распределение электростатического заряда показывает ионное взаимодействие между атомом S (0,503 eV) метилсульфата и атомом O (0,532 eV) органического радикала у атома азота. Заряд гетероатома азота составляет -0,078 eV. Наиболее реакционноспособными в случае электростатического взаимодействия (физической адсорбции) являются атомы кислорода органических радикалов с зарядами -0,317 eV и -0,321 eV и атом кислорода метилсульфата с зарядом -0,416 eV. С целью определения нуклеофильных и электрофильных (донорно-акцепторных) свойств молекулы были определены энергии нижней вакантной и высшей заполненной молекулярной орбиталей, которые составили, 0,38 eV и -6,21 eV, соответственно. Поскольку энергия НВМО положительна, активное вещество триамона ТОМАМ – нуклеофил. Результаты аналогичного анализа других молекул представлены в таблице 4.6. На рисунке 4.9 представлены результаты квантово-химического моделирования молекулы активного вещества триамона (скриншот с экрана компьютера).

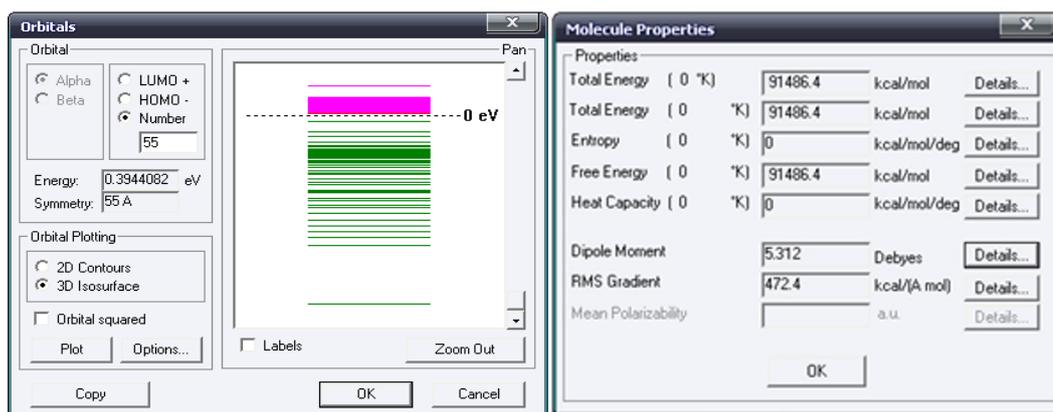


Рисунок 4.9 – Скриншот программы HyperChem –результаты моделирования молекулы ТОМАМ

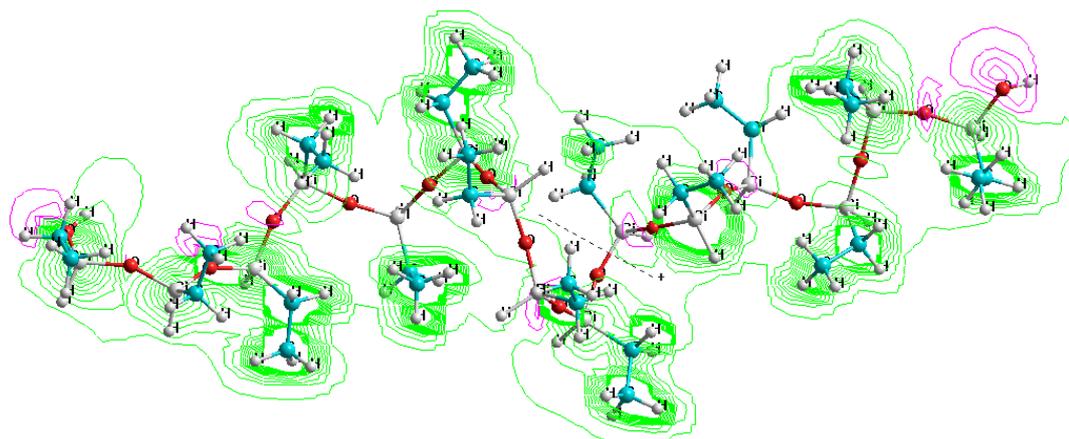


Рисунок 4.10 – Визуализация квантово-химической модели олигомера этилгидридсилоксана ($n=15$) с распределением электростатического потенциала (атомы кремния – большие серые шары)

С целью сравнения нуклеофильных (донорно-акцепторных) свойств исследуемых молекул была рассчитана жесткость/мягкость молекул и потенциал возбуждения. Результаты расчетов представлены в Таблице 4.6.

Потенциал возбуждения рассчитывается по формуле (4.5):

$$\Delta E = E_{HВМО} - E_{ВЗМО} \quad (4.5)$$

Жесткость молекулы рассчитывается по формуле (4.6):

$$\eta = (E_{HВМО} - E_{ВЗМО}) / 2 \quad (4.6)$$

Мягкость молекулы связана с жесткостью соотношением (4.7):

$$S = 1/(2\eta) = 1/(E_{HВМО} - E_{ВЗМО}) \quad (4.7)$$

(E – энергия соответствующих молекулярных орбиталей)

Молекулы активного вещества алкамона и метиламмоний являются электрофильными молекулами, в то время, как АТМАХ и ТОМАМ являются нуклеофильными. Жесткость молекул электрофилов и нуклеофилов, дипольный момент и потенциал возбуждения молекулы увеличивается в ряду.

Алкамон – АТМАХ – ТОМАМ – Метиламмоний

← Жесткость молекулы; Дипольный момент; Потенциал возбуждения

Таблица 4.6 – Результаты квантово-химического моделирования аммониевых соединений

	Алкамон	ТОМАМ	АТМАХ	Метиламмоний
Дипольный момент, Д	20,2	5,3	16,1	2,5
Энергия ВЗМО, эВ	-13,10	-6,21	-5,87	-15,75
Энергия НВМО, эВ	-1,95	0,38	3,09	-3,45
Заряд гетероатома азота	0,053	-0,078	0,103	0,151
Жесткость молекулы η	5,58	3,29	4,48	3,15
Потенциал возбуждения молекулы ΔE , эВ	11,15	6,59	8,96	6,3

С точки зрения теоретического описания процессов молекулярного насаивания алкамона и триамона на дисперсных металлах интересным представляется факт различной электрофильно-нуклеофильной природы названных соединений, чем может объясняться синергетический антифрикционный и адсорбционный эффект при обработке дисперсных металлов последовательно и из смеси [94, 107]. Полученные сведения о нуклеофильности препарата триамона и электрофильности алкамона корреспондируются с данными о смещении электронной плотности по схеме ЧАС→М (М – металл) при адсорбции названных веществ на металле, полученными методом РФЭ-спектроскопии [33, 90]. Данные о смещении электронной плотности приведены выше для хемосорбционного взаимодействия Си и четвертичных соединений аммония. Эти сведения не противоречат результатам работ [27, 90] о возможности участия этоксильных групп ТОМАМ в хемосорбционном взаимодействии ЧАС с металлом.

Значение дипольного момента названных молекул по порядку величин согласуются со справочными данными по дипольным моментам аммониевых соединений, которые лежат в диапазоне 2...10 Д [30]. Высокие значения дипольного момента данного типа соединений определяют широкое применение четвертичных и третичных аминов и четвертичных аммониевых соединений в

промышленных процессах экстракции [30]. Исходя из определения дипольного момента, немаловажную роль играет пространственная ориентация молекулы. Так, молекулы АТМАХ и активного вещества алкамона, содержащие в молекулярной структуре большие алкильные радикалы у атома азота, характеризуются наибольшими значениями дипольного момента. Синергетический эффект по свойствам систем, содержащих одновременно поверхностные формы алкамона и триамона на металле [18, 62, 107, 113], может быть связан, вероятно, с различными свойствами создаваемого двойного электрического слоя, вследствие существенно отличающихся дипольных моментов алкамона (20,2 Д) и триамона (5,3 Д).

В результате исследований отмечено, что образец типа Cu/T/A обладает выраженными гидрофобными и антифрикционными свойствами, что может быть связано с влиянием нуклеофильного подслоя триамона, большей стерической доступностью атома азота в молекуле ТОМАМ, по сравнению с молекулой активного вещества алкамона, меньшей термодинамической устойчивости молекулы ТОМАМ, характеризуемой ее жесткостью

С учетом хемосорбции модификаторов Т, А, и ЭГС, энергия адсорбции (ΔE_{ads}) их на поверхности может быть вычислена по формуле (4.8) [46]:

$$\Delta E_{\text{ads}} = E_{\text{M18-модификатор}} - E_{\text{M18}} - E_{\text{модификатор}} \quad (4.8)$$

где E_{M18} , $E_{\text{M18-модификатор}}$, $E_{\text{модификатор}}$ – полные энергии металлического кластера, поверхностного комплекса с адсорбированным модификатором (реагентом), а также свободной молекулы модификатора. Таким образом энергия адсорбции рассчитывалась как изменение полной энергии в процессе (1). Оценка ошибки квантово-химических расчетов, не превышала 8 кДж/моль [23, 35, 36, 46, 99]. Для вычисления энергии адсорбции первично были рассчитаны значения исходных кластеров металлов М (111), отраженные в таблице 4.7.

Таблица 4.7 – Параметры исходного кластера меди М (111) [62]

	$-E_{\text{НОМО}}$, эВ	E_{val} , эВ	$Q^{\text{M}}(\text{Cu})$, ат.ед
Исходный кластер Cu (111)	4,2	6,4	- 0,278
Исходный кластер Fe (111)	3,7	6,1	- 0,253

$-E_{\text{НОМО}}$ – энергия высшей заполненной молекулярной орбитали, эВ

E_{val} – ширина валентной зоны, эВ;

$Q^{\text{M}}(\text{Cu})$ – заряд частиц исходного кластера меди (малликеновский анализ), ат. ед.

Анализ литературы [23, 36, 46, 73] показывает, что в качестве характеристики проверки квантово-химических расчетов на адекватность целесообразно взять работу выхода электрона (Φ). Экспериментальные данные показывают, что в случае применения метода DFT, наиболее репрезентативную сходимость показывает оценка работы выхода электрона по величине энергии высшей заполненной молекулярной орбитали ($E_{\text{НОМО}}$, эВ) взятой с противоположным знаком. В рамках анализа определены важные характеристики адсорбционных свойств поверхности: ширина валентной зона (E_{val} , эВ), характеризующая энергетическую область потенциальных электронных состояний валентных электронов и заряд атомов металла ($Q^{\text{M}}(\text{Cu})$), образующих связь с адсорбатом. Полученные данные о свойствах кластера меди Cu (111) согласуются с данными ученых из Воронежского государственного университета [36] и Института химии твердого тела и механохимии СО РАН [46]. Также, более низкая энергия высшей заполненной молекулярной орбитали для железа по сравнению с медью согласуется с принятыми представлениями об электроотрицательности данных металлов и о немного более сильном сродстве электрона в случае меди по сравнению с железом.

В таблице 4.8 приведены рассчитанные характеристики адсорбции изучаемых реагентов (триамон, алкамон, ЭГС из ГКЖ-94) из газовой фазы на поверхности меди и железа, представленной кластером М (111).

Таблица 4.8 – Рассчитанная энергия адсорбции на кластере металла (меди и железа), не содержащих оксидных поверхностных слоев

Образец	Место адсорбции	ΔE_{ads} , кДж/моль	ΔQ (N), ат. ед.
Cu/T	On top	- 127	0,653
	Hollow	- 134	0,678
Cu/A	On top	- 83	0,583
	Hollow	- 97	0,552
Cu/ЭГС	On top	- 64	0,423
	Hollow	- 73	0,510
Fe/T	On top	- 118	0,645
	Hollow	- 122	0,653
Fe/A	On top	- 75	0,553
	Hollow	- 91	0,561
Fe/ЭГС	On top	- 58	0,390
	Hollow	- 65	0,455

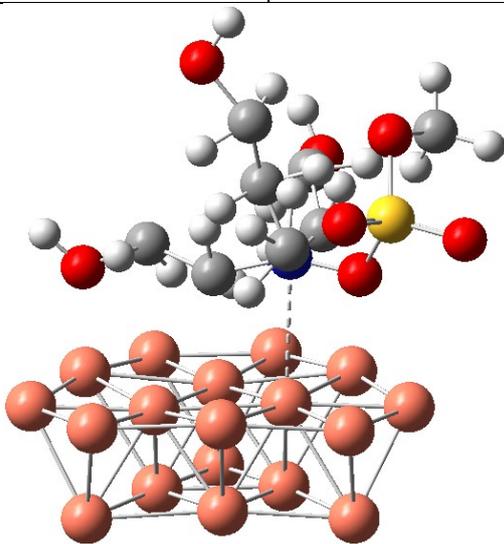


Рисунок 4.11 – Адсорбция молекулы трис-оксиэтиламмония сульфата на кластере Cu (111) в позиции on top (синий шарик – атом азота)

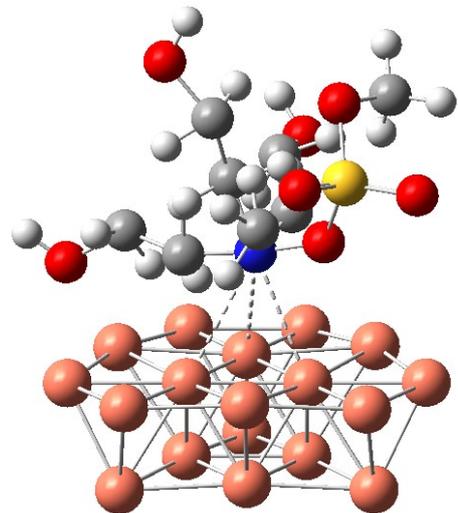


Рисунок 4.12 – Адсорбция молекулы трис-оксиэтиламмония сульфата на кластере Cu (111) в позиции hollow (синий шарик – атом азота)

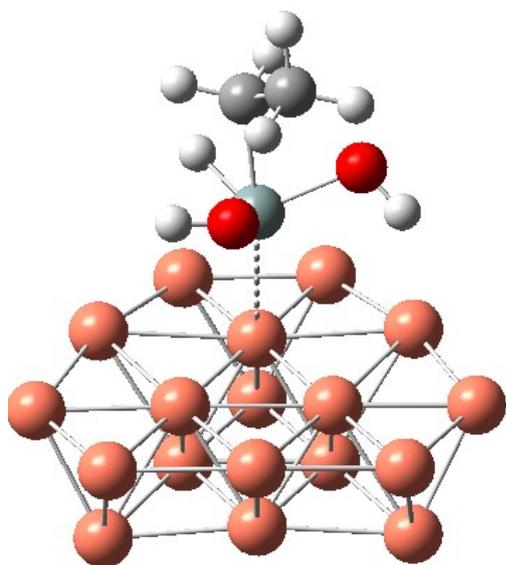


Рисунок 4.13 – Адсорбция структурного звена молекулы этилгидридсилоксана на кластере Cu (111) в позиции on top

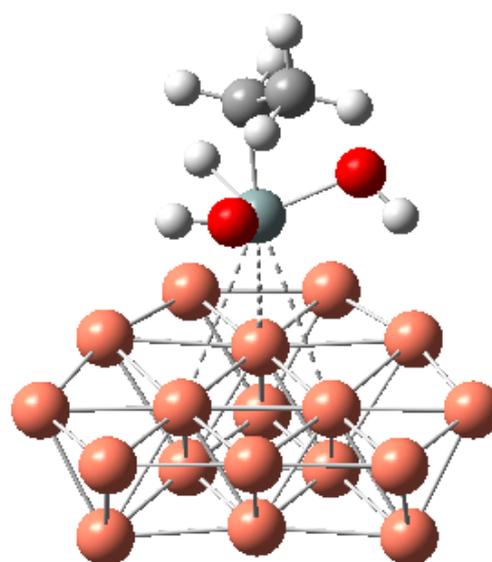


Рисунок 4.14 – Адсорбция структурного звена молекулы этилгидридсилоксана на кластере Cu (111) в позиции hollow

Из расчетов, выполненных в рамках данной работы, следует, что для меди характерна адсорбция молекул в положении hollow (энергетически более выгодна). Аналогичная зависимость наблюдается для моделей на основе Fe. Примеры адсорбции трис-оксиэтиламмония сульфата на кластере Cu (111) в позиции on top и hollow приведены на рисунках 4.11 и 4.12 соответственно.

Адсорбция исследуемых соединений происходит со значительным переносом заряда. Значение ΔQ определялось как разница между исходным зарядом атома (N для ЧАС, Si для ЭГС) и зарядом после адсорбции на кластере М. При этом значение изменения заряда атома азота (ΔQ) достаточно неплохо коррелируют с энергией адсорбции (таблица 4.8). Во всех случаях величина ΔQ выше в случае адсорбции в положении hollow по сравнению с on top. Таким образом, рост степени координации стимулирует приближение к поверхности и способствует переносу электронной плотности с металла, как того и следовало ожидать. Величина переноса заряда возрастает от 0,390 до 0,653 ат.ед., соответственно. Важно отметить, что ряды возрастания энергии адсорбции коррелируют со степенью переноса заряда с металла. Таким образом, данные

квантово-химического моделирования, в целом, коррелируют о протекании адсорбции ЧАС за счет образования гетероатомных связей металл-азот со смещением электронной плотности от азота к металлу, которое регистрируется в ряде случаев методом РФЭ-спектроскопии, в котором регистрируется заметное снижение энергии связи характеристического уровня металла $M2p_{3/2}$, что связывается со смещением электронов по схеме $M \leftarrow \text{ЧАС}$ [90, 107].



Увеличение энергии адсорбции молекул (hollow) на кластере $M(111)$



Увеличение изменения заряда характеристического атома

Рассматривая четвертичные соединения аммония (триамон и алкамон), которые характеризуются различной длиной углеводородных радикалов (C_1-C_2) и ($C_{10}-C_{18}$), соответственно, интересным является существенное различие в энергии адсорбции и коррелирующем смещении электронной плотности, наблюдаемое как для моделей образцов на основе меди, так и на основе железа. Так, для адсорбции триамона во всех случаях эти значения существенно выше, что характеризует более сильное адсорбционное взаимодействие. Причиной могут являться следующая структурная особенность молекулы триамона: по данным квантово-химических расчетов изолированных молекул [105], молекула триамона проявляла лучшие нуклеофильные свойства, поэтому она более активно взаимодействовала с электроноакцепторными центрами металла, чем алкамон, который проявлял электрофильные свойства.

В то же время экспериментальные исследования практически важных свойств получаемых дисперсных металлов, антифрикционных и гидрофобных, свидетельствуют, что нанесение гидрофобного вещества (А или Т) на дисперсный порошок меди (ПМ-1) не позволяет достигать высокого антифрикционного эффекта. Наилучшими антифрикционными свойствами обладают медный образец (Cu/Т/А), содержащий в поверхностном слое триамон с небольшими по размеру (C_1-C_2) органическими радикалами у атома азота. Это, очевидно, способствует тому, что молекулы Т относительно легко заполняют «прорехи» заводской

стеариновой стабилизирующей пленки. Принимая во внимание вновь полученные данные о термодинамических параметрах адсорбционного процесса возможно предположить, что за счет нуклеофильной природы триамон [105], образуя сильное донорно-акцепторное взаимодействие Cu-T, способен снижать первичную энергию адсорбции, формируя триамоновый подслоя, что позволяет формировать более благоприятную среду для адсорбции иных средных по структуре функциональных групп.

Таблица 4.9 – Сопоставление средних значений величины сорбции паров воды ($P_{H_2O}/P_s = 0.98 \pm 0.02$) во временном интервале $24 \leq t \leq 216$ ч и изменения силы трения для разных образцов с электрофильно-нуклеофильными свойствами веществ-модификаторов

Образец	$a_{cp.}$, %	$\Delta F_{тр}$ (N=5кН), %	Электрофильно-нуклеофильные характеристика веществ-модификаторов (энергия НВМО, эВ)
Cu/A/ЭГС	0.396	-	Электрофил (-1,95)+Нуклеофил (10,10)
Cu/T/A	0.491	-18.2	Нуклеофил (0,38)+Электрофил (-1,95)
Cu/(A+T)	0.507	-14.3	Нуклеофил (0,38)+Электрофил (-1,95)
Cu/A	0.521	-1.4	Электрофил (-1,95)
Cu/ЭГС	0.532	-	Нуклеофил (10,10)
Cu	0.534	-2.2	-
Cu/T	0.568	-1.4	Нуклеофил (0,38)

Из таблицы 4.9 видно, что наибольшим гидрофобным и антифрикционным эффектом обладают образцы, имеющие в составе поверхностного слоя комбинации модификаторов с различными нуклеофильно-электрофильными свойствами (Cu/A/ЭГС, Cu/(A+T), Cu/T/A), что способствует химическому (электронному) взаимодействию в системе металл-нанесенные модификаторы, включая взаимодействие между нанесенными веществами. Следовательно, режимы модифицирования, включающие последовательную обработку гидрофобными составами с различными электрофильными свойствами, являются

наиболее предпочтительными для получения высоко- и супергидрофобных материалов. Интересно, что модифицирование только одним типом модификатора (А, Т, ЭГС) не позволяет достичь существенного усиления гидрофобности поверхности по сравнению с исходным медным порошком, по-видимому, из-за ограниченной возможности по стабилизации внешнего гидрофобного слоя поверхности. Комбинирование электрофильных и нуклеофильных модификаторов позволяет не только блокировать гидрофильные центры поверхности, но и добиться повышения устойчивости к внешним воздействиям в целом системы металл-нанесенные гидрофобные агенты.

Интересно, что несмотря на благоприятные электрофильно-нуклеофильные и адсорбционные свойства триамина, описанные в Главе 3, нанесение только Т на дисперсный порошок меди (ПМС-1) не позволяет достигать высокого антифрикционного эффекта. Наилучшими антифрикционными свойствами обладают медный образец (Cu/T/A), содержащий в поверхностном слое триамин с небольшими по размеру (C_1-C_2) органическими радикалами у атома азота. Это, очевидно, способствует тому, что молекулы Т относительно легко заполняют «прорехи» заводской стеариновой стабилизирующей пленки. Принимая во внимание вновь полученные данные о термодинамических параметрах адсорбционного процесса возможно предположить, что за счет нуклеофильной природы триамин [17, 105], образуя сильное донорно-акцепторное взаимодействие Cu-Т, способен снижать первичную энергию адсорбции, формируя триаминовый подслои, что позволяет формировать более благоприятную среду для адсорбции иных родных по структуре функциональных групп. Так, наибольшим гидрофобным и антифрикционным эффектом обладают образцы, имеющие в составе поверхностного слоя комбинации модификаторов с различными нуклеофильно-электрофильными свойствами (Cu/(A+T), Cu/T/A), что способствует химическому (электронному) взаимодействию в системе металл-нанесенные модификаторы, включая взаимодействие между нанесенными веществами. В целом для образцов Cu/A, Cu/T и Cu/T/A характер изменения свойств подтверждается данными по энергии

адсорбции и РФЭС. Адсорбированный триамон в образце Cu/T сильнее взаимодействует с медью и обладает более высокими свойствами, чем алкамон, адсорбированный на меди (Cu/A). Из-за достаточно большого углеводородного радикала (в среднем C17–) ЧАС в образце Cu/A слабее взаимодействует с металлом. Это влияет на стабильность системы Cu/A и снижает водоотталкивающие свойства (максимальная адсорбция H₂O), а также увеличивает интегральный показатель трения при введении Cu/A в смазку на основе индустриального масла И-20. Последовательное нанесение T и A на металл в образце Cu/T/A дает синергетический эффект: минимальная сорбция воды, наименьшее значение D, измеренное методом акустической эмиссии на приборе АРП-11. Комбинация модификаторов с различными нуклеофильно-электрофильными свойствами (Cu/(A+T), Cu/T/A), способствует химическому (электронному) взаимодействию в системе металл-нанесенные модификаторы, включая взаимодействие между нанесенными веществами. В случае присутствия обоих препаратов на поверхности металла, донорно-акцепторное взаимодействие ЧАС–подложка, вероятно, усиливается за счет подобного взаимодействия «нуклеофил–электрофил» (триамон–алкамон). Это своего рода синергетический эффект, который отражается на свойствах образца. Данные выводы подтверждаются энергетическими характеристиками адсорбции и смещения электронной плотности, приведенными выше: триамон склонен более сильно взаимодействовать с металлом, образуя стабилизирующую подложку для функциональных групп алкамона и ЭГС [105]. Полученные расчетные данные актуальны для развития физико-химических представлений о процессах получения меди, в т.ч. методами пирометаллургии [7, 31], а также для детализации механизма межфазных превращений на границе раздела в композиционных материалах на основе благородных металлов [25, 91].

4.3 Сопоставление свойств образцов в качестве наполнителей для органических композиций различного назначения

Одним из перспективных направлений практического применения синтезированных поверхностно-модифицированных материалов является их внедрение в качестве наполнителей для органических композиций различного назначения, например, смазочных и лакокрасочных. Так, в составе индустриального масла И-20 в условиях системы смазки трансмиссии якорной мешалки периодического действия в цехе полимеризации ООО «Ставролен» (ПАО «Лукойл») для образцов Cu/T/A наблюдается наибольший срок службы (4500 часов) до замены [60, 105]. При этом, по экспериментальным данным таблицы 4.10, еще более высокую эффективность демонстрируют дисперсные металлические материалы, полученные методом ТГС с использованием комбинированной обработки гидридными восстановителями (ЭГС с добавкой H_2 и обработкой в среде CH_4). Для сравнения: срок службы базового масла И-20 составляет 3700 ч, индустриального масла ИГП-18 со специальными присадками — 5200 ч, что на 8–20 % ниже, чем у И-20 с продуктами ТГС [60].

Следует обратить внимание, что в п. 4.2 практически все численные характеристики адсорбции модификаторов на металле приведены для модельных условий, предполагающих атомарно-чистую поверхность исходного металла. При нанесении А, Т, ЭГС на готовые металлы (промышленно-выпускаемые порошки металлов) последнее условие не соблюдается. Поэтому свойства соответствующих металлических продуктов ниже, чем у твердых продуктов ТГС металлов. Для последних срабатывает доминантное условие получения высоких свойств – хорошая адгезия модификатора к металлу, что достигается механизмом ТГС. В этом случае, например, при формировании продукта типа М/ЭГС в восстановительной среде, оксидных пленок, снижающих адгезию и свойства, не образуется.

Таблица 4.10 – Сопоставление сорбционных характеристик образцов ($P_{H_2O}/P_0 = 0,98$, $t=20^{\circ}C$; 168 ч.), интегральный показатель трения D при добавке в масло И-20 (0,5 масс. %), срок службы в смазке, ч.

Образец	Cu/A	Cu/T	Cu/T/A	Продукты ТГС	
				Cu/ЭГС(H ₂)+CH ₄	Fe/ЭГС(H ₂)+CH ₄
Адсорбция паров воды, ммоль/м ²	1,6	1,4	1,2	0,04	0,03
Интегральный показатель трения D	1300	1100	270	120	100
Срок службы смазки в трансмиссии	3700	4050	4500	5600*	6300* (для ИГП-18 – 5200 ч)

Кроме того, поверхностно-модифицированные металлы на основе железа, полученных методом твердотельного гидридного синтеза (ТГС) при комбинированном воздействии этилгидридсилоксана и водорода имеют потенциал в качестве наполнителей в составе традиционных лакокрасочных материалов [43, 61]. Защитные однослойные покрытия наносили на пластины из стали (Ст3) со сторонами 1,5 см и 4,5 см, имеющие толщину 0,15–0,30 см. Поверхности пластин обрабатывали согласно ГОСТ 2780. Покрытия наносили кистью; образцы сушили на воздухе в течение суток. Применяли покрытия: эмаль-грунтовка ХВ-0278 (ТУ 2313-091-05011907-200-2003) (ХВ), олифа натуральная (ГОСТ 10106) (ОН), битумный лак (ГОСТ 5631) (БЛ), краска «серебрянка» БТ-177 (ТУ 2310-0074553977-98) (БТ) в чистом виде и с добавками дисперсного наполнителя (Н) на основе железа (1 мас. %) с субмикронным размером частиц, представляющих собой агрегаты размерами менее 200 нм и поверхностью около 1 м²/г. Проанализированы данные о коррозии стали с нанесенными покрытиями в воздушной атмосфере, содержащей 0,04–0,50 мг/м³

примесей KCl, HCl, SO₂, и при относительной влажности 70–100%. Покрытие из олифы натуральной с наполнителем снижает скорость коррозии стали более, чем в 3 раза, покрытие из эмали ХВ с наполнителем — в 2,5 раза (рисунок 4.15). Наибольший эффект снижения влагопоглощения и усиления коррозионной стойкости лакокрасочного покрытия наблюдается при добавлении Fe-порошка в состав олифы натуральной (ОН(Н)/СтЗ). Так, скорость прироста массы снижается на 68% по сравнению с покрытием без наполнителя (ОН/СтЗ) [61]. Также образец характеризуется минимальным влагопоглощением как при выдержке в насыщенных парах воды, так и при комбинированном смесевом воздействии всех агрессивных компонентов среды (H₂O, SO₂, HCl, KCl) [61].

Интересным является сравнение ЛКП вида БТ/СтЗ, БЛ/СтЗ и ОН(Н)/СтЗ. БТ является, по сути, суспензией алюминиевого порошка ПАП-2 в БЛ, достаточно широко распространена в различных отраслях народного хозяйства и может быть, в некотором роде, промышленным образцом сравнения. Так в случае БТ, добавка алюминиевого порошка ПАП-2 даже большей концентрации (15–20 мас.%) не позволяет обеспечить существенное сокращение скорости влагопоглощения и коррозии по сравнению с ОН, содержащей 1 мас.% Fe-порошков, который позволяет обеспечить существенное снижение влагопоглощения. При этом важно отметить, что исходная пленкообразующая матрица в образцах на основе ОН существенно уступает битумному лаку по защитным свойствам. Таким образом, можно сделать вывод, что добавка Fe-порошка не только позволяет существенно улучшить гидрофобные и защитные свойства ЛКП на основе ОН (ОН(Н)/СтЗ), но, также более чем на 50% превзойти по аналогичным свойствам БТ — широко применяемый промышленный аналог.

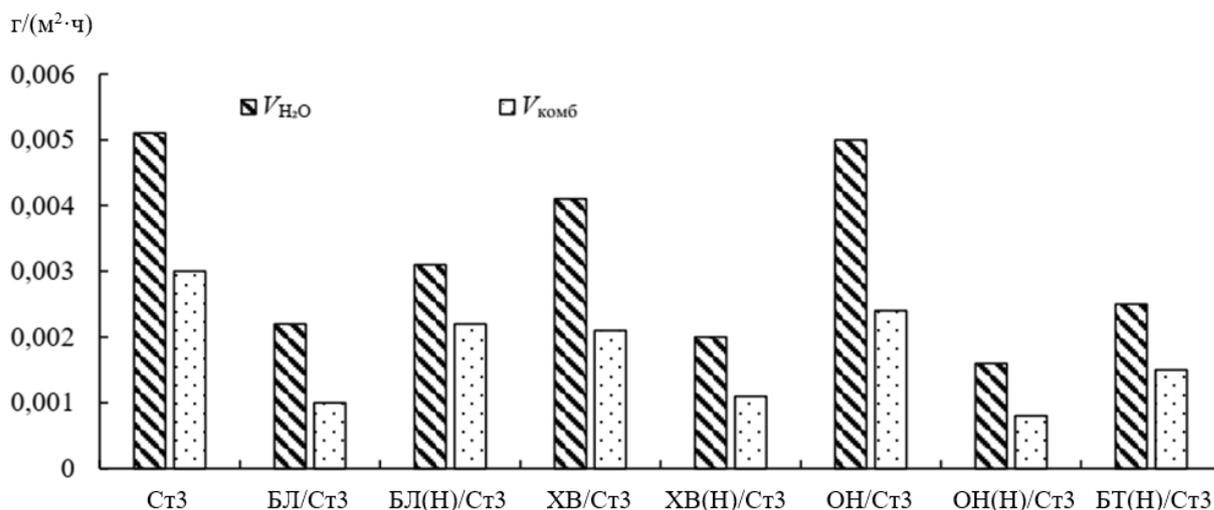


Рисунок 4.15 – Скорость коррозии стальных образцов [54] при экспозиции в насыщенных парах воды (V_{H_2O}) и в присутствии агрессивных примесей (0,50 мг/м³ SO₂, 0,2 мг/м³ HCl, 0,07 мг/м³ KCl, влажность 70%) ($V_{комб}$) в чистом виде и с добавками дисперсного наполнителя (Н) на основе железа (1 мас.%), полученного методом ТГС при последовательном восстановлении в смеси (ЭГС+H₂) и метаном.

Разработанные методики и технологические решения внедрены в практическую деятельность компании GMS (Акт от 29.09.2023) с ожидаемым экономическим эффектом не менее 8 млн руб. и могут быть использованы для увеличения ресурса работы трансмиссии и улучшения качества смазки и защиты от коррозии промышленного оборудования предприятий-партнеров (См. Приложение Б).

4.4 Выводы по главе 4

Впервые методом квантово-химического моделирования с использованием программных продуктов Gaussian-09 и Gaussview совместно с гибридным функционалом V3LYP рассчитаны энергии адсорбции ЭГС и четвертичных аммониевых соединений на поверхностных кластерах меди и железа. Установлено, что значения энергии адсорбции лежат в диапазоне 58–127 кДж/моль, что соответствует химическому взаимодействию молекул ЭГС и ЧАС с металлом. Эти расчеты согласуются с ранее полученными методом ХР-спектроскопии данными. Результаты работы использованы для прогнозирования

свойств и выбора металлических присадок к техническим смазкам (масло индустриальное И-20) при практическом внедрении дисперсных антифрикционных присадок для трансмиссий предприятий минерально-сырьевого комплекса.

Установлено, что образцы, содержащие алкамон и триамон в поверхностном слое металла, характеризуются лучшими гидрофобными и антифрикционными свойствами ввиду различной электрофильно-нуклеофильной природы. Так же установлена ключевая роль триамона при формировании подготовительного Т-подслоя для структурно подобных функциональных групп. Зафиксировано уменьшение силы трения ($F_{тр}$) и коэффициента трения (f), которое составляет до 18,2%, в трибосистеме со смазкой, для образцов, содержащих Т-подслой, характеризующийся высокой энергией адсорбции и сродством к поверхности.

Таким образом, квантово-химические расчеты, проведенные в работе, позволили установить закономерности усиления свойств для различных восстановителей, в том числе азотсодержащие на основе ЧАС, по эффективности их действия и сравнить ее с известными литературными данными. При этом дополнительно обоснована целесообразность использования гидридных восстановителей-модификаторов для снижения углеродного следа. Расчет энергии адсорбции молекул восстановителя на металлах позволяет количественно оценить интенсивность химического взаимодействия в системе «металл – восстановитель, хемосорбированный при ТГС». Это взаимодействие во многом определяет практически важные свойства металлических изделий, в том числе их гидрофобность и антифрикционные свойства поверхности.

Показано, что введение гидрофобных поверхностно-модифицированных добавок в состав лакокрасочных и смазочных композиций различного назначения может являться методом повышения их защитных и антифрикционных свойств, в т.ч. в промышленных условиях. Результаты исследования могут быть использованы для совершенствования свойств лакокрасочных и смазочных

композиций в условиях реального промышленного производства, так и для прогнозирования свойств в условия лабораторных тестовых испытаний.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлено физико-химическое обоснование комбинированного воздействия смеси гидридных восстановителей – органогидридсилоксана и водорода (не более 2,5 об. %) в условиях твердотельного гидридного синтеза, а также рассмотрены закономерности формирования антифрикционных и водооталкивающих свойств поверхностно-модифицированных металлов, полученных твердотельным синтезом и наслаиванием молекул аммониевых и кремнийорганических соединений с различными электрофильно-нуклеофильными свойствами. Выполненные исследования позволяют сделать следующие выводы и рекомендации:

1. Установлено, что при получении дисперсных металлов ($S = 3-60 \text{ м}^2/\text{г}$), имеющих на поверхности защитную пленку кремнийорганического происхождения, путем последовательного восстановления оксидного сырья в условиях твердотельного гидридного синтеза металла ($M = \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Fe}$) возможно восстановление практически полностью (степень восстановления = 99,5%) уже на 1-м этапе, при добавлении не более 2,5 об. % H_2 к парам ЭГС, что приводит к уменьшению необходимого времени восстановления. Также регистрируется улучшение экологической характеристики процесса, выраженное в практически полном снижении эмиссии углекислого газа.

2. Методом квантово-химического моделирования с использованием программных продуктов Gaussian-09 и Gaussview совместно с гибридным функционалом B3LYP рассчитаны энергии адсорбции ЭГС и четвертичных аммониевых соединений (ЧАС) на поверхностных кластерах меди и железа. Установлено, что значения энергии адсорбции лежат в диапазоне 58–127 кДж/моль, что соответствует химическому взаимодействию молекул ЭГС и ЧАС с металлом. Эти расчеты согласуются с ранее полученными методом РФЭ-спектроскопии данными. Результаты расчета использованы для прогнозирования свойств и выбора металлических присадок к техническим смазкам (масло промышленное И-20) при практическом внедрении дисперсных

антифрикционных присадок для трансмиссий предприятий минерально-сырьевого комплекса.

3. Установлено, что образцы, содержащие одновременно алкамон и триамон в поверхностном слое металла, характеризуются лучшими гидрофобными и антифрикционными свойствами среди адсорбционно-модифицированных материалов (без ТГС-продуктов) ввиду различной электрофильно-нуклеофильной природы примененных модификаторов. Также установлена ключевая роль триамона при формировании подготовительного Т-подслоя для структурно подобных функциональных групп. Зафиксировано уменьшение силы трения ($F_{тр}$) и коэффициента трения (f), которое составляет до 18,2% (при нагрузочном давлении 17 МПа), в трибосистеме со смазкой, для образцов, содержащих Т-подслой, характеризующийся более высокой энергией адсорбции и сродством к поверхности металла. Из-за отсутствия оксидных слоев на металле в твердых дисперсных продуктах ТГС последние демонстрируют в испытаниях самые высокие водоотталкивающие и антифрикционные свойства, что связывается с лучшей адгезией в системе металл-модифицирующие карбосилоксановые поверхностные структуры.

4. Разработанные методики и технологические решения внедрены в компании GMS (Акт от 29.09.2023) с ожидаемым экономическим эффектом не менее 8 млн руб. / год и могут быть использованы для увеличения ресурса работы трансмиссии и улучшения качества смазки на основе индустриального масла И-20 промышленного оборудования предприятий-партнеров.

Результаты диссертационной работы представляют интерес для развития физико-химических основ получения поверхностно-модифицированных дисперсных металлов, а также при их практическом применении в качестве добавок к смазочным и лакокрасочным композициям. Поскольку комбинирование в одной стадии различных гидридных восстановителей является перспективным при совершенствовании процесса ТГС, в дальнейших исследованиях, данный подход можно использовать не только при получении дисперсных металлов из

оксидов и хлоридов, но и при нанесении металлов на поверхность кремнеземных абсорбентов для получения гетерогенных металлических катализаторов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абрамзон, А.А. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение / А.А. Абрамзон. – Л.: Химия, 1988. – 200 с.
2. Адамсон, А. Физическая химия поверхностей / А. Адамсон. – М.: Мир, 1979. – 568 с.
3. Алесковский, В.Б. Строение и свойства надмолекулярных твердых веществ / В.Б. Алесковский. – СПб.: Изд. СПбГУ, 1994. – 97 с.
4. Андрианов, К.А. Кремнийорганические соединения / К.А. Андрианов. – М.: ГНТИХЛ, 1955. – 520 с.
5. Артемов, В.Г. Ускоренная адсорбция молекул воды при быстром контакте с адсорбентом / Д.М. Курмашева, П.О. Капралов, В.Д. Травкин, В.И. Тихонов, А.А. Волков // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2014. – Т. 78. – № 2. – С. 245-248.
6. Бандурист П.С. Квантово-химическое исследование активации связи C–H в метане на оксидных и сульфидных кластерах Ni–Cu / П.С. Бандурист, Д.А. Пичугина // Кинетика и катализ. – 2023. – Т. 64. – №4. – С. 384-393.
7. Барбин, Н.М. Пирометаллургия меди (теория, практика, прикладная статистика, экономика) / Н.М. Барбин, В.П. Жуков, Г.В. Скопов, С.И. Холод // Под общей редакцией С.С. Набойченко. – Екатеринбург: Служба оперативной полиграфии Административно-хозяйственного управления Уральского отделения РАН, 2016. – 640 с.
8. Белоглазов, И.Н. Химико-физические основы и методы получения поверхностно-наноструктурированных металлов / И.Н. Белоглазов, А.Г. Сырков. – СПб: СПбГУ, 2011. – 72 с.
9. Бутырская, Е.В. Компьютерная химия: основы теории и работа с программами Gaussian и GaussView / Е.В. Бутырская. – М.: ООО «СОЛОН-ПРЕСС», 2011. – 218 с.
10. Гаркунов, Д.Н. Триботехника. Износ и безызносность: учеб. для вузов / Д.Н. Гаркунов. – М.: Изд-во МСХА, 2001. – 616 с.

11. ГОСТ 3022-80 Государственный стандарт союза ССР. Водород технический. Технические условия. – М.: Государственный комитет СССР по управлению качеством продукции и стандартам, 1980. – 27 с.

12. ГОСТ Р 51673-2000 Государственный стандарт Российской Федерации. Водород газообразный чистый. Технические условия. – М.: Госстандарт России, 2000. – 11 с.

13. Грег, С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – Л.: Мир, 1984. – 310 с.

14. Грибов, Л.А Квантовая химия / Л.А. Грибов, С.П. Муштакова. – М.: Гардарика, 1999. – 390 с.

15. Декарбонизация в горно-металлургическом секторе: возможные решения для компаний в СНГ [Электронный ресурс]. // ООО «Эрнст энд Янг — оценка и консультационные услуги». – 2021. – Режим доступа: https://assets.ey.com/content/dam/ey-sites/ey-com/ru_kz/topics/climate-change/ey-metals-mining-decarbonization-v2-kfs.pdf (дата обращения: 01.10.2024)

16. Декарбонизация в промышленности: международный опыт и приоритеты России / под ред. Т. Митрова, И. Гайда. М.: Центр энергетики Московской школы управления СКОЛКОВО, 2021. – 158 с.

17. **Кабиров, В.Р.** Возможности квантово-химического моделирования при описании адсорбции четвертичных соединений аммония на дисперсных металлах / **В.Р. Кабиров**, Д.Т. Мусина // Сборник трудов посвященный 15-летию работы Международного симпозиума «Нанозимика и Наноматериалы» 28-29 ноября 2018. – 2018. – С. 87-93.

18. **Кабиров, В.Р.** Применение компьютерного квантово-механического моделирования для научного обоснования энергосберегающей технологии адсорбции молекул разного размера на металлы / **В.Р. Кабиров**, А.Г. Сырков, А.Э. Коротаева // Материалы XV Международного форума-конкурса молодых ученых «Проблемы недропользования» II часть. – 2019. – С. 241-242.

19. **Кабиров, В.Р.** Углеродный след в процессе твердотельного гидридного синтеза металлических продуктов на основе железа / **В.Р. Кабиров**,

А.Г. Сырков, Д.Т. Кабирова, Нго Куок Кхань // Сборник научных трудов международного симпозиума «Нанозифика и Наноматериалы». – 2021. – С. 133-137.

20. Камалова, Т.Г. Особенности адсорбционно-химических и антифрикционных свойств металлов, содержащих на поверхности низкоразмерные формы аммониевых соединений: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Камалова Татьяна Геннадьевна. – СПб., 2017. – 104 с.

21. Кипер, Р.А. Свойства веществ: Справочник по химии / Р.А. Кипер. – Хабаровск, 2013. – 1016 с.

22. Кларк, Т. Компьютерная химия / Т. Кларк. – М.: Мир, 1990. – 383 с.

23. Ключев, С.А. Компьютерное моделирование / С.А. Ключев. – Волгоград: ВолгГТУ, 2009. – 138 с.

24. Корнеев, С.И. Международный обзор рынка цветных металлов / С.И. Корнеев // Цветные металлы. – 2020. – № 7. – С. 4-7.

25. Красиков, С.А. Межфазные превращения на границе раздела композиции «сплав Fe – С – сплав Fe – Ni – Cr – Cu – Si – В – С» / С.А. Красиков, Ф.Р. Капсаламова, Е.М. Жилина, Ф.А. Бердикулова // Цветные металлы. – 2023. – №8. – С. 92-96.

26. Курмашева, Д.М. Адсорбция и процессы переноса молекул воды в пористых и мелкодисперсных средах: дис. ... канд. физ-мат. наук: 01.04.07 / Курмашева Дарья Маратовна. – М., 2015. – 112 с

27. Кущенко, А.Н. Особенности формирования сорбционных свойств и гидрофобности металлов, содержащих в поверхностном слое аммониевые и кремнийорганические соединения: дис. ... канд. техн. наук: 02.00.04 / Кущенко Алексей Николаевич. – СПб, 2020. – 126 с.

28. Лазич, Ю.В. Тенденции и проблемы развития металлургической отрасли России / Ю.В. Лазич, И.Н. Попова // Beneficium. – 2020. – № 2. – С. 16-24.

29. Малыгин, А.А. Химия поверхности и проблемы материаловедения / А.А. Малыгин. – СПб: Изд. СПбГУ, 1999. – 101 с.

30. Межов, Э.А. Экстракция аминами, солями аминов и четвертичных аммониевых оснований. Справочник по экстракции / Э.А. Межов. – М.: Атомиздат, 1977. – 304 с.

31. Минеев, Г.Г. Теория металлургических процессов / Г.Г. Минеев, Т.С. Минеева, И.А. Жучкова, Е.В. Зелинская. – Иркутск: Издательство Иркутского государственного технического университета, 2010. – 522 с.

32. Мусина, Д.Т. Изучение электрофильно-нуклеофильных свойств олигомера этилгидридсилоксана - активного вещества гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости ГКЖ-94 / Д.Т. Мусина, **В.Р. Кабиров**, Нго Куок Кхань // Сборник научных трудов международного симпозиума «Нанопизика и Наноматериалы». – 2020. – С. 163-170.

33. Назарова, Е.А. Влияние адсорбции аммониевых и кремнийорганических соединений на трибохимические свойства металлов (Al, Cu, Ni): дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Назарова Елена Александровна. – СПб., 2016. – 139 с.

34. Нефедов, В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений / В. И. Нефедов. – М.: Мир, 1981. – 255 с.

35. Нечаев, И.В. Квантово-химическое моделирование взаимодействия в системе $MeN(H_2O)_M$ ($Me=Cu, Ag, Au$; $N=1-3$, $M=1,2$ / И.В. Нечаев, А.В. Введенский // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2019. – Т. 21. – № 1. – С. 105–115.

36. Нечаев, И.В., Квантовохимическое моделирование адсорбции хлорид-иона, гидроксид-иона и молекулы воды на металлах IV подгруппы из вакуума и водных растворов: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Нечаев Игорь Владимирович. – Воронеж, 2009. – 197 с.

37. Нечипоренко, А.П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердофазных систем. Индикаторный метод / А.П. Нечипоренко. – СПб: Лань, 2017. – 284 с.

38. Нечипоренко, А.П. Донорно-акцепторные свойства поверхности твердых оксидов и халькогенидов: дис. ... док. хим. наук.: 02.00.18 / Нечипоренко Алла Павловна. – СПб., 1995. – 464 с.

39. Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химической технологии. Ч.1.: Справочник / Под ред. Г. М. Островский. – СПб.: АНО НПО Профессиональная, 2004. – 848 с.

40. Основы трибологии / под ред. А.В. Чичинадзе. – М.: Наука и техника, 1995. – 778 с.

41. Пантюшин, И.В. Твердотельный синтез поверхностно-наноструктурированных металлов (Ni, Cu, Al) через стадию адсорбционного модифицирования: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.02 / Пантюшин Иван Всеволодович. – СПб., 2010. – 149 с.

42. Патент № 2570599 Российская Федерация, МПК C22B 5/12, B82Y 30/00 Способ получения поверхностно-наноструктурированного металлического материала: № 2014126846/02: заявл. 01.07.2014: опубл. 10.12.2015 / Сырков А.Г., Ячменова Л.А., Назарова Е.А., Бажин В.Ю., Коновалов Г.В.; ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный». 10 с.: ил.

43. Плескунов, И.В. Влияние железосодержащих наноструктурированных добавок на защитные свойства лакокрасочных покрытий на основе олигомеров / И.В. Плескунов, А.Г. Сырков, Н.Р. Прокопчук, **В.Р. Кабиров** // Полимерные материалы и технологии. – 2019. – №3. – С. 24-30.

44. Плескунов, И.В. Водоотталкивающие свойства порошка меди, модифицированного аммониевыми соединениями, при длительном взаимодействии с насыщенными парами воды / И.В. Плескунов, Н.Р. Прокопчук, А.Г. Сырков, **В.Р. Кабиров** // Труды БГТУ. Серия 2: Химические технологии, биотехнология, геоэкология. – 2019. – №2. – С. 98-105.

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

46. Рогожников, Н. А. Квантово-химическое моделирование адсорбции ионов OH^- на $\text{Au}(111)$ / Н.А. Рогожников // Электрохимия. – 2021. – Т. 57. – № 1. – С. 25-33.
47. Рогожников, Н.А. Квантово-химическое изучение адсорбции атомов Pb на $\text{Au}(111)$ / Н.А. Рогожников // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2018. – Т. 54. – № 2. – С. 119-128..
48. Романков, П.Г. Методы расчета процессов и аппаратов химической технологии (примеры и задачи): учебное пособие для вузов / П.Г. Романков. – СПб.: Химиздат, 2009. – 544 с.
49. Салем, Р.Р. Физическая химия: начала теоретической электрохимии / Р.Р. Салем. – М.: Ленанд, 2021. – 320 с.
50. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2024612276. Программа моделирования процесса твердотельного гидридного синтеза поверхностных соединений металлов: № 2024611408: заявл. 29.01.2024: опубл. 30.01.2024 / **Кабиров В.Р.**, Сырков А.Г., Силиванов М.О., заявитель СПГУ – 2 с.
51. Силиванов, М.О. Адсорбционные и кислотно-основные свойства металлов, содержащих на поверхности органогидридсилоксан и аммониевые соединения и их влияние на антифрикционный эффект: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04 / Силиванов Михаил Олегович. – СПб, 2018. – 108 с.
52. Сканирующая зондовая микроскопия / под. ред. И.В. Яминского. – М.: Научный мир, 1997. – 286 с.
53. Стратегия развития металлургической промышленности Российской Федерации на период до 2030 г.: распоряжение Правительства РФ от 28.12.2022 г. № 4260-р // Заседание Правительства РФ. – 2022. – № 42 (28 декабря).
54. Сырков, А.Г. Взаимосвязь реакционной способности и гидрофобности поверхностно-модифицированных металлов-наполнителей с трибологическими характеристиками смазок на их основе / А.Г. Сырков, Л.А. Ячменова, Е.В. Ремзова // Записки Горного института. – 2013. – Т. 206. – С. 245-248.

55. Сырков, А.Г. Временная зависимость водоотталкивающих свойств модифицированного порошка меди и традиции изучения низкоразмерных систем в Горном Университете / А.Г. Сырков, **В.Р. Кабиров** // Материалы Международного форума-конкурса молодых ученых «Проблемы недропользования» II часть. – 2017. – С. 256-257.

56. Сырков, А.Г. Гидридный синтез металлических веществ и соединений: теория метода, строение и реакционная способность твердых продуктов // Информационный бюллетень РФФИ. М.: РФФИ, 1994. – № 3. – 37с.

57. Сырков, А.Г. Гидридный твердотельный синтез металлических веществ и его основные закономерности: дис. ... докт. техн. наук: 02.00.18 / Сырков Андрей Гордианович. – СПб., 1998. – 347 с.

58. Сырков, А.Г. Два подхода к получению поверхностно-наноструктурированных металлов: твердотельный гидридный синтез и адсорбционное модифицирование / А.Г. Сырков, Л.А. Журенкова, В.Ф. Туфрикова, И.В. Пантюшин // Записки Горного института. – 2012. – Т. 196. – С. 373-376.

59. Сырков, А.Г. Изменение сорбционных свойств дисперсной меди, содержащей в поверхностном слое аммониевые соединения, при длительном взаимодействии с парами воды / А.Г. Сырков, И.В. Плескунов, В.С. Кавун, В.В. Тарабан, А.Н. Кущенко // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2019. – Т. 21. – № 1. – С. 146–154.

60. Сырков, А.Г. Нанотехнология и наноматериалы. Физические и минерально-сырьевые аспекты: учебное пособие / А.Г. Сырков, В.Ю. Бажин, А.С. Мустафаев; под редакцией Н.Р. Прокопчука. – Санкт-Петербург: Политех-Пресс, 2019. – 244 с.

61. Сырков, А.Г. Разработка поверхностно-модифицированных металлических добавок с минимальным углеродным следом для лакокрасочных покрытий / А.Г. Сырков, И.В. Плескунов, **В.Р. Кабиров**, Н. Р. Прокопчук, А.А. Масленников // Полимерные материалы и технологии. – 2024. – Т.10. – №2. – С. 26-33.

62. Сырков, А.Г. Электрофильно-нуклеофильные и гидрофобные свойства поверхностно-модифицированных металлов / А.Г. Сырков, **В.Р. Кабиров** // Chemical Bulletin. – 2024. – Т.7. – №2. – С. 13-25
63. Танабе, К. Твердые кислоты и основания / К. Танабе. – М.: Мир, 1973. – 183 с.
64. Тарабрина, Е.А. Твердотельный гидридный синтез металлов – перспективный путь для снижения углеродного следа / Е.А. Тарабрина, Д.В. Трутко, Д.К. Шубин, А.Г. Сырков // Проблемы минерально-сырьевого комплекса глазами молодых ученых. – 2022. – С. 32-37.
65. Толкачев, С.С. Таблицы межплоскостных расстояний / С.С. Толкачев – Л.: Химия, 1968. – 132 с.
66. Трепнел, Б. Хемосорбция / Б. Трепнел – М.: Издательство иностранной литературы, 1958. – 326 с.
67. Тропин, Д.А. Расчет пределов воспламенения смесей силан - кислород и силан - воздух / Д.А. Тропин, А.В. Федоров // Физика горения и взрыва. – 2016. – Т. 52. – № 1. – С. 46-51.
68. Фадеев, Д.В. Влияние газовой среды на адсорбционные и трибологические свойства металлических продуктов твердотельного гидридного синтеза / Д.В. Фадеев, **В.Р. Кабиров**, Л.А. Ячменова, А.Г. Сырков // Материалы Международного форума-конкурса молодых ученых «Проблемы недропользования» II часть. – 2015. – Т. 150. – С. 62-63.
69. Фадеев, Д.В. Гидрофильные свойства Al-пудры с адсорбированными аммониевыми и кремнийорганическими соединениями / Д.В. Фадеев, А.Г. Сырков, **В.Р. Кабиров** // Материалы Международного форума-конкурса молодых ученых «Проблемы недропользования» II часть. – 2016. – С. 243.
70. Фадеев, Д.В. Получение новых гетерогенных материалов, содержащих поверхностно-наноструктурированные металлы, и изучение их свойств / Д.В. Фадеев, **В.Р. Кабиров**, А.Г. Сырков // Материалы Всероссийской конференции «Химия и химическое образование XXI века». – 2015. – С. 95.

71. Фудзинага, С. Метод молекулярных орбиталей / С. Фудзинага. – М. Наука, 1983. – 464 с.
72. Хананашвили, Л.М. Технология элементоорганических мономеров и олигомеров / Л.М. Хананашвили, К.А. Андрианов. – М.: Химия; 1983. – 380 с.
73. Цирельсон, В.Г. Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела / В.Г. Цирельсон. – М.: Лаборатория знаний, 2021. – 520 с.
74. Шаповалов, В.В. Триботехника. / В.В. Шаповалов, В.А. Кохановский, А.И. Эркенов. – Ростов на Дону: Феникс, 2017. – 348 с.
75. Эмсли, Дж. Элементы / Дж. Эмсли. – М.: Мир, 1993. – 256 с.
76. Ячменова, Л.А. Разработка энерго- и ресурсосберегающей технологии получения металлических продуктов с применением гидридных восстановителей-модификаторов: дис. ... канд. тех. наук: 05.16.02 / Ячменова Людмила Александровна. – СПб., 2021. – 126 с.
77. Baake, E. Recent scientific research on electrothermal metallurgical processes / E. Baake, V.A. Shpenst // Journal of Mining Institute. – 2019. – Vol. 235. – P. 38-46.
78. Chevrier, V. Ironmaking with Alternative Reductants [Электронный ресурс] / V. Chevrier // Midrex. – 2020. – Режим доступа: <https://www.midrex.com/story/dr-vincent-chevrier-presents-in-ironmaking-with-alternative-reductants-webinar-by-aist/>
79. Duarte, P. Production of high-carbon directly reduced iron at Tenova Hyl. / P. Duarte, J. Becerra // Chernye Metally. – 2016. – № 6. – P. 24–30.
80. Frisch, M.J., Gaussian 09, Revision C.01 / M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel and et al. – Wallingford: Gaussian, Inc., 2010.
81. Grambow, C.A. Accurate Thermochemistry with Small Data Sets: A Bond Additivity Correction and Transfer Learning Approach / C.A. Grambow, Y.P. Li, W.H. Green // The Journal of Physical Chemistry A. – 2019. – Vol. 123. – P. 5826–5835.
82. Griбанov, E.N. Quantum chemical modeling bismuth-based clusters / E.N. Griбанov, O.I. Markov, Yu.V. Khripunov // Materials physics and mechanics. – 2020. – Vol. 43. – № 1. – P. 72-83.

83. HyperChem software manual. Gainesville: Hypercube, Inc., 2011. – 2220 p.
84. Ignatev V.M. Quantum chemical modeling in the system polyvinylpyrrolidone—cation of the dinitrosyl iron complex / V.M. Ignatev, N.S. Emelyanova, N.A. Sanina // Russian Chemical Bulletin. – 2020. – Vol. 69. – P. 2265-2269.
85. **Kabirov, V.R.** Adsorption of water vapors on dispersed copper containing different-sized molecules of ammonium compounds / **V.R. Kabirov**, A.G. Syrkov, V.V. Taraban // Smart Nanocomposites letters. – 2018. – Vol. 1. – № 2. – P. 137-143.
86. **Kabirov, V.R.** Adsorption of water vapors on dispersed copper containing different-sized molecules of ammonium compounds / **V.R. Kabirov**, A.G. Syrkov, V.V. Taraban // Applied Aspects of Nano-Physics and Nano-Engineering. – 2019. – P. 277-283.
87. Korobochkin, V.V. Thermal preparation and characterization of nanodispersed copper-containing powders produced by non-equilibrium electrochemical oxidation of metals / V.V. Korobochkin, J.H. Potgieter, N.V. Usoltseva, A.S. Dolinina, V.V. An // Solid State Sciences. – 2020. – Vol. 108. – P. 106434.
88. Kumer, A. The theoretical investigation of HOMO, LUMO, thermophysical properties and QSAR study of some aromatic carboxylic acids using HyperChem programming / A. Kumer, M. Sarker, S. Paul. // International Journal of Chemistry and Technology. – 2019. – Vol. 3. – № 1. – P. 26-37.
89. Litvinenko, V.S. Barriers to implementation of hydrogen initiatives in the context of global energy sustainable development / V.S. Litvinenko, P.S. Tsvetkov, M.V. Dvoynikov, G.V. Buslaev // Journal of Mining Institute. – 2020. – Vol. 244. – P. 421-431.
90. Makhova, L.V. Influence of the Heteroatomic Interaction Between Metal and Nitrogen on Tribochemical Properties of Copper with Adsorbed Quaternary Ammonium Compounds / L.V. Makhova, A.G. Syrkov, L.A. Yachmenova, M.M. Brzhezinskaya // Smart Nanocomposites. – 2015. – Vol. 6. – № 1. – P. 39-42.

91. Malaki, M. Advanced metal matrix nanocomposites / M. Malaki, W. Xu, A.K. Kasar et al. // *Metals*. – 2019. – Vol. 9. – № 3. – P. 330.
92. Moulder, J.F. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy / J.F. Moulder. – Minnesota: Physical Electronics, 1995. – 261 p.
93. Mulliken, R.S. Criteria for the construction of good self-consistent field molecular orbital wave functions, and the significance of LCAO-MO population analysis / R.S. Mulliken // *The Journal of Chemical Physics*. – 1961. – Vol. 36. – P. 3428-3439.
94. Musina, D.T. Electrophilic and nucleophilic modifiers as a factor of formation of lipophilic properties of surface-modified materials / D.T. Musina, **V.R. Kabirov**, Ngo Quoc Khanh // *Materials Science Forum*. – 2021. – Vol. 1040. – P. 94-100.
95. Pleskunov, I.V. Quantum-Chemical Modeling of Quaternary Ammonium Compounds for Modification of Metal Surface (Book Chapter) / I.V. Pleskunov, **V.R. Kabirov**, A.G. Syrkov, N.R. Prokopchuk. *New Material Preparation and Properties in Nanotechnology*. – New York: Nova Science Publishers, Inc., 2020. – P. 75-83.
96. Pleskunov, I.V. Reactivity and protective properties of surface modified dispersed aluminum–perspective filler of organopolymer compositions / I.V. Pleskunov, **V.R. Kabirov**, A.G. Syrkov, N.R. Prokopchuk // *Smart Nanocomposites letters*. – 2018. – Vol. 2. – P. 131-137.
97. Pleskunov, I.V. Reactivity and protective properties of surfacemodified dispersed aluminum–perspective filler of organopolymer compositions / I.V. Pleskunov, **V.R. Kabirov**, A.G. Syrkov, N.R. Prokopchuk // *Applied Aspects of Nano-Physics and Nano-Engineering*. – 2019. – P. 271-276.
98. Quiroz Cabascango, V.E. Nickel oxide reduction in CO/CO₂ gas mixture in reverberatory furnaces / V.E Quiroz Cabascango, V.Yu. Bazhin // *IOP Conference Series: Metrological Support of Innovative technologies*. – 2020. – Vol. 1515. – P. 022028.

99. Rassolov, V.A. 6-31G* basis set for atoms K through Zn / V.A. Rassolov, J.A. Pople, M.A. Ratner, T.L. Windus // *The Journal of Chemical Physics*. – 1998. – Vol. 109. – P. 1223-1229.
100. Riikka, L.P. Surface chemistry of atomic layer deposition: A case study for the trimethylaluminum/water process / L.P. Riikka // *Journal of Applied Physics*. – 2005. – Vol. 97. – № 12. – P. 121301–121352.
101. Schenck, J. Potentials of direct and smelting reduction processes for an efficient application in Europe / J. Schenck, H.B. Lungen // *Chernye Metally*. – 2017. – № 2. – P. 25-31.
102. Silivanov, M.O. Research of the parameters of boundary friction of tribosystems in the introduction of surface modified Al-samples / M.O. Silivanov, A.A. Vinogradova // *Journal of Physics: Conference series*. – 2019. – Vol. 1384. – № 1. – P.12067-4
103. St. John, P.C. Quantum chemical calculations for over 200,000 organic radical species and 40,000 associated closed-shell molecules / C.P. St. John, Guan Yanfei, Kim Yeonjoon, D. Etz. Brian, Kim Seonah, S. Robert. Paton // *Scientific Data*. – 2020. – Vol. 7. – P. 244.
104. Syrkov, A.G. Dispersed iron obtaining by the method of solid-state hydride synthesis and problem of hydrophobicity of metal / A.G. Syrkov, N.R. Prokopchuk // *CIS Iron and Steel Review*. – 2021. – Vol. 21. – P. 16–22.
105. Syrkov, A.G. Electrophilic-nucleophilic properties as a factor in the formation of antifriction and hydrophobic properties of surface-modified metals with ammonium and organosilicon compounds / A.G. Syrkov, **V.R. Kabirov**, A.P. Pomogaibin, Ngo Quoc Khanh // *Kondensirovannye Sredy Mezhfaznye Granitsy*. – 2021. – Vol. 23. – №2. – P. 282-290.
106. Syrkov, A.G. Features of obtaining metallurgical products in the solid-state hydride synthesis conditions / A.G. Syrkov, L.A. Yachmenova // *Journal of Mining Institute*. – 2022. – Vol.256. – P. 651-662.
107. Syrkov, A.G. Influence of acid-base and adsorptive characteristics of disperse aluminum modified by ammonium compounds on antifriction effect in

lubricant / A.G. Syrkov, M.O. Silivanov, **V.R. Kabirov**, I.V. Pleskunov // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 387. – P. 012076.

108. Syrkov, A.G. Nanostructured regulation of the surface properties and hydrophobicity of nickel and iron by solid-state reduction and modifying methods / A.G. Syrkov, A.N. Kushchenko, M.O. Silivanov, V.V. Taraban // Tsvetnye Metally. – 2022. – № 8. – P. 54-59.

109. Syrkov, A.G. Priority in the field nanotechnologies of the mining university in saint petersburg — a modern centre for the development of new nanostructured metallic materials / A.G. Syrkov, A.B. Makhovikov, V.V. Tomaev, V.V. Taraban // Tsvetnye Metally. – 2023. – № 8. – P. 5-13.

110. Syrkov, A.G. Stabilization of disperse metals by nitrogen-containing tensides with different-sized molecules / A.G. Syrkov, V.V. Taraban, **V.R. Kabirov**, M.O. Silivanov // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – Vol. 1313. – P. 012052.

111. Syrkov, A.G. Water repellent properties of dispersed metals containing low-dimensional forms of ammonium compounds on the surface / A.G. Syrkov, **V.R. Kabirov**, M.O. Silivanov // Journal of Physics: Conference Series. – 2017. – Vol. 872. – P. 012048.

112. World Steel in Figures 2023 [Электронный ресурс]. // World Steel Association. – 2023. – Режим доступа: <https://worldsteel.org/wp-content/uploads/World-Steel-in-Figures-2023.pdf>

113. Yachmenova, L.A. Features of obtaining surface-modified metals with minimal carbon footprint / L.A. Yachmenova, A.G. Syrkov, **V.R. Kabirov** // Non-ferrous Metals. – 2023. – №2. – P. 33-40

СПИСОК ИЛЛЮСТРАТИВНОГО МАТЕРИАЛА***РИСУНКИ***

Рисунок 1.1 – Оценка углеродного следа производства железа по производственной цепочке (тонн CO₂ на тонну продукта) [15]

Рисунок 1.2 – Оценка углеродного следа производства металлов [15]

Рисунок 1.3 – Заявленные цели металлургических компаний по снижению выбросов углекислого газа (в % от текущего уровня) [15]

Рисунок 1.4 – Стадии ТГС при восстановлении парами гидридных восстановителей и проведении всех в среде осушенного природного газа

Рисунок 1.5 – Физическая (1) и химическая (2–4) адсорбция водорода на поверхности никеля [2, 13, 39]

Рисунок 1.6 – Предельная адсорбция на активных центрах (обозначены штрихами) молекул различного размера (а – большого, б – малого) [2, 13, 39]

Рисунок 1.7 – Линейная форма уравнения изотермы мономолекулярной адсорбции: светлые кружки - экспериментальные данные; сплошная прямая - аппроксимация экспериментальных данных [2, 13]

Рисунок 1.8 – Последовательность синтеза веществ методом молекулярного наслаивания [2, 3, 87]

Рисунок 2.1 – Фото на электронном микроскопе (x120) исходного порошка ПМС-1 (Cu)

Рисунок 2.2 – Структурная формула молекулы триамона

Рисунок 2.3 – Принципиальная схема установки проточного типа для твердотельного синтеза литературе [8, 21, 60]: 1 – реактор; 2- отходящие газы; 3 – слой теплоизоляции; 4 – обмотка из нихромовой проволоки для нагрева; 5 – термодарный карман; 6 – исходный образец (MO; MCl₂ или порошок металла); 7 – сетка для образца; 8 – жидкий реагент (МДХС или ЭГС (ГКЖ-94))

Рисунок 2.4 – Установка из нержавеющей стали для получения укрупненных партий (ок. 1кг) дисперсных поверхностно-модифицированных металлов (Ni, Cu, Fe)

Рисунок 2.5 – Общий вид спектрофотометра ПЭ-5400 УФ

Рисунок 2.6 – Механическая схема работы машины трения ДМ-29М: 1 – корпус; 2 – винт регулировочный; 3 – кронштейн нижний; 4, 7 – индикаторы; 5 – рычаг измерительный; 6 – кронштейн верхний; 8 – рукоятка; 9 – винт нагружения; 10 – динамометр; 11 – груз балансирный; 12 – электродвигатель; 13 – клиноременная передача; 14 – шпиндель; 15 – обойма; 16 – втулка подшипника; 17 – краник; 18 – бачок; 19 – параллелограмм тяговый

Рисунок 2.7 – Принципиальная механическая схема испытательного стенда на базе сверлильного станка НС-12АМ [33]

Рисунок 2.8 – Акустико-эмиссионный анализатор АРП-11

Рисунок 2.9 – Изображение кластера меди ($\text{Cu}_{18}(12,6)$), использованного для изучения процессов адсорбции четвертичных соединений аммония (алкамона и триамона) и этилгидридсилоксана (ГКЖ-94)

Рисунок 3.1 – Зависимость степени восстановления до металла: 1 – NiO парами МДХС при 340 °С (масса NiO 5 г, поверхность 4 м²/г; 2 – NiO парами гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости (ГКЖ-94) с добавкой H₂ (2,5 об.%) в тех же условиях при 340 °С

Рисунок 3.2 – Дифрактограммы твердых продуктов ТГС, полученных последовательным восстановлением твердых соединений металлов в парах ЭГС с добавкой H₂ (2,5 об. %) при 340 °С и CH₄ (600°С); из а – NiCl₂; б – NiO; в – CuO; г – оксида Fe(II)

Рисунок 4.1. – Графики зависимости $1/a=f(t)$ для образцов вида Cu/A+T (а) и Cu/T/A (б)

Рисунок 4.2 – Характеристика интегрального показателя трения D трибосистемы типа металл-масло И-20 при различном давлении в точке контакта [27]

Рисунок 4.3 – Значение силы трения в трибосистеме при нагрузке N=5000 Н, содержащей присадки (1 мас. %) на основе дисперсной меди, модифицированные в различных режимах

Рисунок 4.4 – Зависимость антифрикционного эффекта в трибосистеме от нагрузки для добавок на основе дисперсной меди ПМС-1, модифицированное в различных режимах

Рисунок 4.5 – Сравнение кинетического коэффициента адсорбции и интегрального D

Рисунок 4.6 – Кислотно-основные центры поверхности модифицированного порошка алюминия [51, 107]

Рисунок 4.7 – Распределение кислотно-основных центров поверхности модифицированного порошка меди

Рисунок 4.8 – Модель молекулы ТОМАМ: направление дипольного момента (а); распределение электростатического заряда (б)

Рисунок 4.9 – Скриншот программы HyperChem –результаты моделирования молекулы ТОМАМ

Рисунок 4.10 – Визуализация квантово-химической модели олигомера этилгидридсилоксана (n=15) с распределением электростатического потенциала (атомы кремния – большие серые шары)

Рисунок 4.11 – Адсорбция молекулы трис-оксиэтиламмония сульфата на кластере Cu (111) в позиции on top (синий шарик – атом азота)

Рисунок 4.12 – Адсорбция молекулы трис-оксиэтиламмония сульфата на кластере Cu (111) в позиции hollow (синий шарик – атом азота)

Рисунок 4.13 – Адсорбция структурного звена молекулы этилгидридсилоксана на кластере Cu (111) в позиции on top

Рисунок 4.14 – Адсорбция структурного звена молекулы этилгидридсилоксана на кластере Cu (111) в позиции hollow

Рисунок 4.15 – Скорость коррозии стальных образцов [54] при экспозиции в насыщенных парах воды (V_{H_2O}) и в присутствии агрессивных примесей (0,50 мг/м³ SO₂, 0,2 мг/м³ HCl, 0,07 мг/м³ KCl, влажность 70%) ($V_{комб}$) в чистом виде и с добавками дисперсного наполнителя (Н) на основе железа (1 мас.%), полученного методом ТГС при последовательном восстановлении в смеси (ЭГС+H₂) и метаном.

ТАБЛИЦЫ

Таблица 2.1 – Описание основных этапов проведения ТГС на примере восстановления ОСК [50]

Таблица 2.2 – Значения pK_a кислотно-основных индикаторов [38, 107]

Таблица 2.3 - Технические характеристики сертифицированного прибора измерения акустической эмиссии АРП-11 [33, 51, 74]

Таблица 3.1 - Химический состав Fe-продуктов ТГС (мас. %) и степень восстановления оксида до металла: $\alpha = [\text{Fe}]_{\text{мет.}}/[\text{Fe}]_{\text{общ.}}$

Таблица 3.2 - Химический состав металлических продуктов ТГС

Таблица 3.3 - Сравнение прямой эмиссии диоксида углерода для известных ТГС-процессов и предложенных методов восстановления оксидов

Таблица 3.4 – Ряды усиления электрофильно-нуклеофильных свойств восстановителей (модификаторов) [113]

Таблица 4.1. – Сводная таблица измерений водоотталкивающих свойств образцов [111]

Таблица 4.2. – Уравнения зависимости $1/a=f(t)$ и коэффициент достоверности

Таблица 4.3 – Сопоставление адсорбции паров воды (а) на поверхностно-модифицированном металле (Cu) с величиной интегрального показателя трения D (давление $P=47$ МПа)

Таблица 4.4 – Характеристика образцов Cu-добавки (1 мас. %), в т. ч. уравнение взаимосвязи $F_{mp} = \Phi(N)$, изменение $F_{mp} (\Delta F_{mp})$ относительно исходного масла и на величину коэффициента трения (f).

Таблица 4.5 – Зависимость величины коэффициента трения (f) от нагрузочного давления в диапазоне 50-500 кгс на машины трения ДМ-29М

Таблица 4.6 – Результаты квантово-химического моделирования аммониевых соединений

Таблица 4.7 – Параметры исходного кластера меди М (111) [62]

Таблица 4.8 – Рассчитанная энергия адсорбции на кластере металла (меди и железа), не содержащих оксидных поверхностных слоев

Таблица 4.9 – Сопоставление средних значений величины сорбции паров воды ($P_{H_2O}/P_s = 0.98 \pm 0.02$) во временном интервале $24 \leq t \leq 216$ ч и изменения силы трения для разных образцов с электрофильно-нуклеофильными свойствами веществ-модификаторов

Таблица 4.10 – Сопоставление сорбционных характеристик образцов ($P_{H_2O}/P_0 = 0,98$, $t=20^\circ\text{C}$; 168 ч.), интегральный показатель трения D при добавке в масло И-20 (0,5 масс. %), срок службы в смазке, ч.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2024612276

**Программа моделирования процесса твердотельного
гидридного синтеза поверхностных соединений
металлов**

Правообладатель: *федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Санкт-Петербургский горный университет
императрицы Екатерины II» (RU)*

Авторы: *Кабиров Вадим Рафаилович (RU), Сырков Андрей
Гордианович (RU), Силиванов Михаил Олегович (RU)*

Заявка № 2024611408

Дата поступления 29 января 2024 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 30 января 2024 г.



*Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности*

Ю.С. Зубов

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



RU2024612276

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ
ГОСУДАРСТВЕННАЯ РЕГИСТРАЦИЯ ПРОГРАММЫ ДЛЯ ЭВМ

Номер регистрации (свидетельства): 2024612276 Дата регистрации: 30.01.2024 Номер и дата поступления заявки: 2024611408 29.01.2024 Дата публикации и номер бюллетеня: 30.01.2024 Бюл. № 2	Автор(ы): Кабиров Вадим Рафаилович (RU), Сырков Андрей Гордианович (RU), Силиванов Михаил Олегович (RU) Правообладатель(и): федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II» (RU)
--	---

Название программы для ЭВМ:

Программа моделирования процесса твердотельного гидридного синтеза поверхностных соединений металлов

Реферат:

Программа предназначена для работы с экспериментальной моделью, для разработки моделирования процесса получения поверхностно-модифицированных материалов методом твердотельного гидридного синтеза (ТГС). Область применения программы: она позволяет управлять технологическим циклом и выбирать необходимые режимы синтеза (время проведения стадий, температура реакции и др.) для диагностики, прогнозирования и анализа процессов получения поверхностно-модифицированных металлических материалов с высокими водоотталкивающими и антифрикционными свойствами. Функциональные возможности программы: она может быть использована по направлениям подготовки 2.6.6 – «Нанотехнологии и наноматериалы» и 2.6.7 – «Технология неорганических веществ» и 1.4.4. «Физическая химия», по дисциплине «Разработка новых эффективных технологий рационального использования природных ресурсов и защиты окружающей среды».

Язык программирования: Visual Basic

Объем программы для ЭВМ: 4,215 МБ

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Акт о внедрении результатов диссертации



Geological Mining Consulting

ООО «Джи Эм Си» г. Москва, тел. +7(499) 390 12 14, www.gmc-consulting.ru, e-mail: consulting@gmc-consulting.ru

29 сентября 2023 г.

№ 8/09 от 29.09.2023 г.
(Протокол НТС №3)Генеральный директор ООО «Джи Эм Си»
А.В. Ворников

АКТ

внедрения результатов НИР



Настоящий акт составлен в том, что научно-исследовательская работа (НИР) «Разработка получения поверхностно-модифицированных металлов, присадок и методов их контроля для улучшения характеристик трансмиссии и защиты от коррозии оборудования горно-химических и перерабатывающих производств», выполненная под руководством профессора А.Г. Сыркова, проводилась в рамках научно-технического сотрудничества между Санкт-Петербургским горным университетом (СПГУ) и ООО «Джи Эм Си» (Москва) для обеспечения выполнения совместного хозяйственного договора №18017у, гранта Фонда содействия инновациям (дог. №16679ГУ/2021) и госзадания Минобрнауки РФ по НИР №FSRW-2020-0014.

Основные научные положения кандидатской диссертации аспиранта СПГУ Кабирова В.Р. (научный руководитель – проф. Сырков А.Г.), подготовленной в рамках этого сотрудничества, использованы в ООО «Джи Эм Си» и могут быть рекомендованы к внедрению для увеличения ресурса работы трансмиссии, улучшения качества смазки на основе индустриального масла И-20; для отбора, контроля присадок к маслу и их получения с минимальным углеродным следом. В частности, для практического использования полезны результаты, подтвержденные независимо на предприятиях-партнерах из Беларуси (ОАО «Белгорхимпром», БГТУ и др.) и из России в ПАО «Лукойл» (г. Буденновск), в ООО «МК Констракшн» (Москва):

– разработка твердотельного способа получения дисперсных металлических (M = Cu, Fe) присадок к смазке, обладающих улучшенными органофильными свойствами и гидрофобностью, который приводит к снижению эмиссии углекислого газа в десятки раз при восстановлении меди и железа гидридными реагентами, включая очищенный природный газ или метан;

– методики прогнозирования водоотталкивающих и антифрикционных свойств дисперсных металлических присадок и отбора веществ-модификаторов (восстановителей) металла, основанные на квантово-химических расчетах электрофильно-нуклеофильных свойств модификаторов и энергии адсорбции последних на металле с помощью программных продуктов HyperChem, а также Gaussian-09 и Gaussview с использованием гибридного B3LYP функционала.

Ожидаемый экономический эффект составляет не менее 8 млн. руб./год на 100 кг полученной присадки. Результаты диссертации В.Р. Кабирова имеют практическое значение и обладают экономической целесообразностью.

Главный инженер, к.т.н.

А.А. Твердов

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Паспорт на ГКЖ-94

Общество с ограниченной ответственностью
"Химпродукт"
140000, Россия, Московская область
г.Люберцы, Октябрьский проспект, д.259А



Авиационный
регистр МАК



ХИМПРОДУКТ

ИНН 5027060165 КПП 502701001
ОГРН 1075027004920 ОКПО 99176106
Тел. +7 495 789 96 36 Факс +7 495 554 94 89
www.chemproduct.ru info@chemproduct.ru

Система менеджмента
качества сертифицирована
ISO 9001:2008 TÜV Thüringen e.V.

КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКАЯ ГИДРОФОБИЗИРУЮЩАЯ ЖИДКОСТЬ 136-41

Синонимы	Этилгидридсилоксан, жидкость ГКЖ-94
НТД	ГОСТ 10834-76
Состав	Представляет собой этилгидросилоксановый полимер.
Применение	Предназначена для придания гидрофобных (водоотталкивающих) свойств различным материалам, тканям, бумаге и коже. Для улучшения влагостойкости асбоцементных и гипсокартонных плит, керамических материалов, фарфоровых и стеклянных изоляторов и строительных материалов. Для приготовления антиадгезионных смазок для стеклоформирующих поверхностей. Применяется в хлебопекарной промышленности в качестве антиадгезионного и коррозионностойкого покрытия.
Особенности	<ul style="list-style-type: none"> ● Малоопасна для людей и окружающей среды; ● Не изменяет внешнего вида материала; ● Хорошо растворяется в органических растворителях; ● Инертна и не токсична.
Упаковка	Полиэтиленовая, стеклянная и металлическая тара различной емкости. Стандартная норма отгрузки: 1; 5; 10; 20; 200. Возможна нестандартная фасовка по согласованию с потребителем.
Транспортировка	Транспортировка возможна любым видом транспорта в соответствии с правилами перевозки грузов. При транспортировке не опасна.
Хранение	Хранение в закрытой таре при температуре не выше плюс 30°C в закрытых сухих складских помещениях, предохраняя от влаги и прямых солнечных лучей. Гарантийный срок хранения – 12 месяцев.
ООН №	-
Класс опасности	-

Физико-химические характеристики:

Наименование показателя	Норма
Внешний вид	Бесцветная или светло-желтая жидкость без механических примесей. Допускается легкая опалесценция
Содержание активного водорода, %	1,30-1,42
Кинематическая вязкость при 20°C, сСт	50-165
Реакция среды (рН водной вытяжки)	6,0-8,0
Гидрофобизирующая способность, ч, не менее	3
Температура вспышки, °C	75
Температура самовоспламенения, °C	280
Температура застывания, °C, не выше	Минус 60
Плотность при 20°C, г/см ³	0,995-1,003

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Паспорт на Алкамон ОС-2

УДК 677.041.42:006.354

Группа Л23

М Е Ж Г О С У Д А Р С Т В Е Н Н Ы Й С Т А Н Д А Р Т

АЛКАМОН ОС-2

Технические условия

Alkamon OS-2. Specifications

ГОСТ
10106—75

ОКП 24 8223 0000

Дата введения 01.01.77

Настоящий стандарт распространяется на алкамон ОС-2 — катионное вспомогательное вещество. Алкамон ОС-2 — густая вязкая масса от желтого до желто-коричневого цвета — предназначен для применения в качестве смягчителя и антистатика в текстильной и трикотажной промышленности, в деревообрабатывающей промышленности и промышленности химических волокон в качестве антистатика.

Алкамон ОС-2 относится к биологически «мягким» препаратам (степень биологического окисления в сточных водах 80 %).

Требования настоящего стандарта являются обязательными.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

1. ТЕХНИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1.1а. Алкамон ОС-2 должен быть изготовлен в соответствии с требованиями настоящего стандарта по технологическому регламенту, утвержденному в установленном порядке.

(Введен дополнительно, Изм. № 2).

1.1. По физико-химическим показателям алкамон ОС-2 должен соответствовать требованиям и нормам, указанным в таблице.

Наименование показателя	Норма
1. (Исключен, Изм. № 3).	
2. Внешний вид водного раствора алкамона ОС-2 с массовой долей 0,5 %.	Мутный, без капель масла. Допускается опалесценция раствора
3. рН водного раствора алкамона ОС-2 с массовой долей 0,5 %.	3,5—5
4. Массовая доля связанного азота, %	2,0—2,6
5. Разность устойчивости окраски к «поту» между окрашенными образцами миткаля, обработанными и необработанными алкамоном ОС-2, в баллах (оценка по закрашиванию белого миткаля)	1

(Измененная редакция, Изм. № 2, 3).

2. ПРАВИЛА ПРИЕМКИ

2.1. Приемка — по ГОСТ 6732.1.

(Измененная редакция, Изм. № 3).

Издание официальное

Перепечатка воспрещена
© Издательство стандартов, 1975
© ИПК Издательство стандартов, 1999
Переиздание с Изменениями

Знак опасности груза — по ГОСТ 19433 (класс 9, подкласс 9.1, категория 9.1.5, классификационный шифр 9153).

(Измененная редакция, Изм. № 3).

4.3. Транспортирование — по ГОСТ 6732.5.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2, 3).

4.4. Алкамон ОС-2 хранят в складских помещениях в упакованном виде.

5. ГАРАНТИИ ИЗГОТОВИТЕЛЯ

5.1. Изготовитель гарантирует соответствие продукции требованиям настоящего стандарта при соблюдении условий хранения.

5.2. Гарантийный срок хранения алкамона ОС-2 — один год со дня изготовления.

(Измененная редакция, Изм. № 2).

6. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

6.1. Алкамон ОС-2 — горючее вещество. Температура вспышки — 133 °С, температура воспламенения — 152 °С, температура самовоспламенения — 327 °С. Огнетушащие средства: химическая пена, водяной пар, песок.

Предельно допустимая концентрация алкамона ОС-2 в водоемах санитарно-бытового пользования составляет 0,5 мг/дм³.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2).

6.2. Алкамон ОС-2 — вещество умеренно опасное, 3-й класс опасности по ГОСТ 12.1.007, обладает раздражающим действием на кожу и слизистые оболочки глаз. Помещение, где проводится работа с продуктом, должно быть оборудовано общеобменной приточно-вытяжной вентиляцией. Ежедневно следует проводить влажную уборку помещения. Места возможного паровыделения должны быть оборудованы местными отсосами.

(Измененная редакция, Изм. № 1, 2, 3).

6.3. При отборе проб, испытании и применении продукта следует применять индивидуальные средства защиты от попадания продукта на кожные покровы, слизистые оболочки глаз, органы дыхания и пищеварения по ГОСТ 12.4.011 и ГОСТ 12.4.103. С кожи и слизистых оболочек продукт удаляют водой.

Газообразные и твердые отходы в производстве отсутствуют, а жидкие отходы (сточные воды) проходят очистку на заводских очистных сооружениях.

(Измененная редакция, Изм. № 3).