

На правах рукописи

Кабиров Вадим Рафаилович



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

Специальность 1.4.4. Физическая химия

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Санкт-Петербург – 2024

Диссертация выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Санкт-Петербургский горный университет императрицы Екатерины II».

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Сырков Андрей Гордианович

Официальные оппоненты:

Барбин Николай Михайлович

доктор технических наук, доцент, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уральский институт Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий», учебно-научный комплекс техносферной безопасности, пожаротушения и аварийно-спасательных работ, ведущий научный сотрудник;

Жилина Екатерина Михайловна

кандидат химических наук, федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, лаборатория редких тугоплавких металлов, старший научный сотрудник.

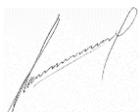
Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Воронежский государственный университет», г. Воронеж.

Защита диссертации состоится **6 февраля 2025 г. в 11:00** на заседании диссертационного совета ГУ.4 Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II по адресу: 199106, г. Санкт-Петербург, 21-я В.О. линия, д.2, аудитория № **1163**.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского горного университета императрицы Екатерины II и на сайте www.spmi.ru.

Автореферат разослан 6 декабря 2024 г.

УЧЕНЫЙ СЕКРЕТАРЬ
диссертационного совета



ГЕРАСИМОВ
Андрей Михайлович

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 элементородными 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 хозяйственного договора №18017у 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 восстановленных 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.

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:

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 М (111). Получены ряды усиления смещения электронной плотности для образца Cu/ЭГС, а также для образцов Cu/А и Cu/Т, 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

Содержание диссертации соответствует паспорту научной специальности 1.4.4. «Физическая химия» по пунктам: 1, 3, 11 и 12.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Данные, полученные при измерении сорбционных и трибологических характеристик дисперсных металлов (Cu, Ni, Fe), модифицированных разными методами (ТГС и наплавление), 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 / год 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.

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.

На защиту выносятся следующие положения:

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 (М=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, в том числе 2 статьи – в изданиях из перечня рецензируемых научных изданий, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук (далее – Перечень ВАК) и 2 статьи – в изданиях, входящих в

международные базы данных и системы цитирования (Scopus, Web of Science). Получено свидетельство на программу для ЭВМ.

Структура и объем работы. 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Введение отражает актуальность темы диссертации, цель и задачи исследования и определяемую ими структуру диссертации.

В первой главе представлен обзор литературы, где описаны современные тренды, в т.ч. отраслевые, развития технологий и методов восстановления оксидов и хлоридов до металла различными гидридными восстановителями, в т.ч. по направлению снижения эмиссии диоксида углерода. Виды поверхностных явлений на металлах в составе органических и смазочных композиций, включая механизм адсорбционных эффектов аммониевых соединений. Рассмотрены подходы к квантово-химическому моделированию поверхностных явлений и отдельных молекул с целью определения механизма формирования электрофильно-нуклеофильных свойств.

Во второй главе изложены объекты, методы исследований, применявшиеся в работе.

В третьей главе анализируются физико-химические особенности процессов и подходы по восстановлению оксидов и хлоридов металлов в смеси гидридных восстановителей – органогидридсилоксана и водорода (не более 2,5 об. %) в условиях твердотельного гидридного синтеза, а также свойства получаемых металлических материалов с поверхностными кремний-органическими структурами. Предложены практико-ориентированные рекомендации и методы прогнозирования свойств получаемых металлов в зависимости от условий синтеза, а также отмечены особенности улучшения экологичности процесса и снижения эмиссии диоксида углерода.

В четвертой главе рассматриваются особенности формирования сорбционных и антифрикционных свойств поверхностно-модифицированных металлов ($M=Cu, Ni, Fe$), полученных методом наплавления разноразмерных молекул и результаты квантово-химического

моделирования, как электрофильно-нуклеофильных свойств отдельных молекул, так и энергии адсорбции с модельной поверхностью.

В заключении даны выводы по результатам диссертации.

Основные результаты отражены в следующих защищаемых положениях:

1. Физико-химическое обоснование эффекта комбинированного воздействия смеси гидридных восстановителей – органо-гидридсилоксана 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 в разы эмиссии диоксида углерода в 2-3 раза до удельных значений 0,03-0,05 кг CO₂ / кг металла.

Перспективность получения дисперсных металлических продуктов (Ni, Fe, Cu) с высокими гидрофобными свойствами и термостойкостью из твердофазного оксидного или хлоридного сырья в условиях ТГС путем восстановления парами метилдихлорсилана (МДХС), а затем метаном доказана в более ранних исследованиях, проводимых в Горном университете под руководством проф. Сыркова А.Г.

В рамках 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). Однако одностадийная обработка оксидов металлов (340 °С) не привела к глубокому восстановлению до металла, 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. 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. %).

В таблице 1 приведены значения энергии низшей вакантной молекулярной орбитали (LUMO), рассчитанные с помощью программы HyperChem для веществ, изучавшихся в качестве восстановителей для проведения первой стадии ТГС и модификаторов поверхности. Вещества, имеющие отрицательные значения энергии (метиламмоний, препарат алкамон на основе четвертичных соединений аммония), характеризуются электрофильными свойствами. Они малоперспективны в качестве восстановителей, и в литературе не обнаружено примеров их использования в этом качестве. Начиная с препарата триамон на основе трис-(-осциэтил)метиламмоний метилсульфат (ТОМАМ), энергия НВМО становится положительной (+0,38 эВ), что указывает на лучшую, чем у алкамона, способность отдавать электроны. В таблице 1 имеются традиционные восстановители (СО, СН₄, Н₂), нуклеофильные свойства которых возрастают в ряду: СО < СН₄ < Н₂.

В принципе, приведенный ряд не противоречит данным о химической активности перечисленных восстановителей при переработке оксидов железа температуре ниже 477 °С, полученным по результатам газохроматографического анализа продуктов реакции. (Крикливый Д.И. и др.) Повышение нуклеофильных свойств в указанном ряду означает увеличение способности вещества отдавать электроны. На основании вышеизложенного можно предположить, что энергия НВМО (нуклеофильные свойства) может быть критерием оценки использования веществ, перечисленных в таблице 2, в качестве эффективных восстановителей или модификаторов, способных взаимодействовать с другими веществами (в том числе с металлами) по донорно-акцепторному механизму.

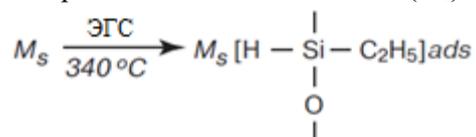
Особый интерес представляет этилгидридсилоксан ЭГС – действующее вещество кремнийорганической жидкости ГКЖ-94 (ГКЖ-94 по ГОСТ 10834–76). Пары этой жидкости уже используются в качестве восстановителя соединений Ni, Fe, Cu и модификатора промышленных порошков Ni, Fe, Cu и Al. Из таблицы 1 следует, что ЭГС может быть хорошим восстановителем, не уступая метилгидридсилоксану с меньшим углеводородным радикалом (-СН₃) у атома кремния.

На основе оценки результатов моделирования квантово-химических свойств и строения молекул восстановление в ЭГС в сочетании с более сильными восстановителями: CH_4 и H_2 может быть перспективным при проведении восстановления оксидов и хлоридов до металлов на первой стадии ТГС. При выборе «партнеров» для ЭГС, необходимо учитывать и другие факторы: химию восстановления, токсичность, пожароопасность вещества, адсорбируемость на оксиде металла, скорость диффузии и т. д. Поэтому SiH_4 в этом качестве не пригоден, так как он взрыво- и пожароопасен, а при окислении образует труднолетучие оксиды и оксигидриды кремния.

Таким образом, восстановление металлооксидного сырья на I стадии в условиях проведения ТГС металлов возможно при добавлении в газовую фазу к этилгидридсилоксану (ЭГС) более сильного восстановителя – молекулярного водорода, но в безопасной концентрации 2,5 об. %, при избытке концентрации ЭГС. При этом наблюдаются следующие интересные эффекты. Измеренная степень восстановления до металла (α) при обработке NiO парами ГКЖ-94 на основе ЭГС с небольшим количеством добавленного молекулярного водорода ($C_{\text{H}_2} < C_{\text{ЭГС}}$) позволяет полностью восстановить оксид (=99,5%) за 550 минут, что показано на рисунке 1. В тех же условиях обработка парами МДХС дает = 88%. Для сравнения, без добавления водорода только 65%.

При восстановлении оксидов Ni, Cu, Fe в среде ЭГС на первом этапе в конечном итоге получают твердые продукты, имеющие полный набор аналитических максимумов, характерных для соответствующих металлических фаз, что показано на дифрактограммах. (рисунок 2).

На первой стадии восстановления в парах кремнийорганической жидкости ГКЖ-94, действующим веществом которой является ЭГС, помимо восстановления до металла, происходит хемосорбция ЭГС на поверхностных атомах металла (M_s) по схеме:



Приведенная выше схема обосновывает целесообразность последующей высокотемпературной обработки в метане. Наличие на поверхности металла химически активного водорода в связи Si–H молекулы ЭГС снижает коррозионную стойкость металла, восстановленного в среде ЭГС с добавкой H₂. Обработка в метане (600°C) полностью разрушает связи Si–H в образце (Non-Ferrous Metals No. 2, p. 36, 2023).

Таблица 2 – Химический состав металлических продуктов ТГС

	М, масс. %		Si, масс. %; С, масс. %		
	хим. анализ	РФА	хим. анализ	РФА	хим. анализ
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	5,7	2,3±0,2	2,0	1,6±0,1
CuO+ЭГС(H ₂)+CH ₄	95,4±0,1	4,9	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

*РФА – Рентгенофлуоресцентный анализ; ЭГС – этилгидридсилоксан; ОСК – Оленегорский суперконцентрат.

Информация о химическом строении металлических продуктов ТГС, полученных предложенным методом, в таблице 2, показывает, что содержание металла, кремния и углерода близко по порядку к эквивалентным концентрациям элементов в металлических образцах, полученных по схеме MO + МДХС + CH₄ другими авторами.

Обработка парами ЭГС с добавкой молекулярного водорода позволяет быстрее восстановить оксиды металлов, чем обработка парами МДХС. Маленькие молекулы водорода легче проникают в самые глубокие области оксида, чем ЭГС. Мономолекулярная пленка ЭГС на металле (на схеме выше) не является серьезным препятствием для молекул водорода. Низкая концентрация H₂, не более 2,5 об.%, безопасна с точки зрения возможности возгорания при контакте с воздухом в случае разгерметизации реактора. В связи с низкой концентрацией H₂ водород в основном используется для восстановления оксида металла до металла, что сводит к минимуму газовую коррозию в решетке металла («водородное охрупчивание»).

Достоинством предложенного варианта восстановления в условиях ТГС, по сравнению с исследованиями других авторов (Ячменова, Кущенко, Назарова), является также улучшение экологического

аспекта ТГС, выраженного в практически полном снижении 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), что обусловлено высокой прочностью связи Si–С и ее термостабильностью в структуре молекулы восстановителя.

Таким образом, предложен, теоретически и экспериментально обоснован подход к восстановлению оксидного и хлоридного сырья до металла в условиях последовательного восстановления оксидного сырья парами органогидридсилоксана (ЭГС) в смеси с водородом (2,5 об. %), а затем метаном или специально очищенным природным газом, в условиях ТГС металлов.

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 (М=Cu, Fe) связывается с включением доминантного фактора – лучшей адгезии защитной карбосилоксановой пленки к металлу, что обусловлено механизмом ТГС, отсутствием естественного оксида на металле.

Ранее было показано, что хемосорбция катионных ПАВ на основе четвертичных соединений аммония благотворно влияет на адсорбционно-химические и антифрикционные свойства металлов, таких как, например, дисперсные порошки металлов (Al, Cu) марок ПМС-1 и ПАП-2 [3, 5].

Для оценки антифрикционных свойств полученных наноструктурированных материалов, были исследованы трибологические характеристики смазок, содержащих модифицированные металлы и оценены интегральный показатель трения (D), измеренный методом акустической эмиссии на сертифицированном приборе АРП-11, а также сила и коэффициент трения на машине трения ДМ-29М.

Антифрикционные свойства масла И-20 с добавками медных присадок увеличиваются по мере роста гидрофобности последних.

Наиболее гидрофобный образец Cu/T/A снижает показатель D, пропорциональный силе и коэффициенту трения, в 5-7 раз (при нагрузке 40 МПа) по сравнению с другими присадками. По мере снижения измеренной величины адсорбции воды (а) на изученных порошках металлов, а, значит, с ростом их гидрофобности ($\sim 1/a$), происходит уменьшение силы трения (таблица 4).

Таблица 4 - 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	а _{ср.} , %	$\Delta F_{тр}$ (N=5кН), %	Электрофильно-нуклеофильные характеристика веществ-модификаторов (энергия НВМО, эВ)
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)

Для физико-химического обоснования наблюдаемых экспериментальных эффектов проведено квантово-химическое моделирование как отдельных реагентов, так и для систем металл-адсорбат. Представлены рассчитанные характеристики адсорбции изучаемых реагентов (триамон, алкамон, ЭГС) из газовой фазы на поверхности меди и железа, представленной кластером M (111). Из расчетов, выполненных в рамках данной работы и литературных данных следует, что для меди характерна адсорбция молекул в положении hollow (энергетически более выгодна). Аналогичная зависимость наблюдается для моделей на основе Fe.

Анализ данных таблицы 5 показывает, что энергия адсорбции варьирует от 58 до 127 кДж/моль, это указывает на химическое взаи-

модействие молекул триамона (Т) и алкамона (А) на основе четвертичных аммониевых соединений (ЧАС) с металлом. То же самое можно сказать и о взаимодействии ЭГС с медью и железом. В «hollow» положении энергия адсорбции и смещение заряда выше во всех случаях, что может быть связано с увеличением числа контактов молекулы адсорбата с поверхностью металла. Представленные расчетные данные касаются адсорбции молекул на атомарно чистых металлических поверхностях. В действительности, молекулы ЧАС адсорбируются либо на окисленной поверхности металла (медь ПМ-1), либо на поверхности, стабилизированной солями органических кислот (медь ПМС-1). Поэтому соотношение энергий адсорбции ЧАС и, например, ЭГС, хемосорбирующегося на свежобразованной металлической поверхности при ТГС, могут отличаться. Полученные данные квантово-химического моделирования, в целом, не противоречат данным о протекании адсорбции ЧАС за счет гетероатомного взаимодействия ЧАС-металл, которое регистрируется в ряде случаев в РФЭС-спектрах образцов, где также наблюдается заметное снижение энергии связи электронов уровня металла $M2p_{3/2}$ [5].

В результате анализа экспериментальных данных получены ряды усиления антифрикционных и водоотталкивающих свойств медьсодержащих присадок (Рисунок 3).

В целом, для образцов Cu/A, Cu/T и Cu/T/A характер изменения свойств подтверждается данными по энергии адсорбции (таблица 5) 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 C_{17}) электронодонорные центры ЧАС в образце Cu/A слабее взаимодействует с металлом. Это влияет на стабильность системы Cu/A и снижает водоотталкивающие свойства (γ образца максимальная адсорбция H_2O), а также увеличивает интегральный показатель трения при введении Cu/A в смазку на основе индустриального масла И-20. Последовательное нанесение Т и А на металл в образце Cu/T/A дает, по-видимому, 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 взаимодействия структурно-подобных веществ «нуклеофил–электрофил» (триамон–алкамон). Это дает своего рода синергетический эффект, который отражается на свойствах образца. Данные выводы подтверждаются энергетическими характеристиками адсорбции и смещения электронной плотности: триамон способен более сильно взаимодействовать с металлом, образуя стабилизирующую подложку для функциональных групп алкамона и ЭГС.

Кроме того, для образцов Cu/T/A наблюдается наибольший срок службы (4500 часов) до замены смазки в трансмиссии якорной мешалки периодического действия в цехе полимеризации ООО «Ставролен». (ПАО «Лукойл»). Еще более высокую эффективность демонстрируют дисперсные металлические материалы, полученные методом ТГС с использованием комбинированной обработки гидридными восстановителями (ЭГС с добавкой H₂ и обработкой в среде CH₄). Предложенный вариант ТГС и методы прогнозирования водоотталкивающих и антифрикционных свойств дисперсных металлических смазочных присадок реализованы в компании GMS с ожидаемым экономическим эффектом 8 млн руб / год. 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 присадками продуктов ТГС из таблицы 3.

Таким образом, квантово-химические расчеты, проведенные в работе, позволили уточнить закономерности усиления свойств для различных восстановителей-модификаторов, в том числе азотсодержащих на основе ЧАС, по эффективности их действия и сравнить ее с известными литературными данными. Расчет энергии адсорбции молекул восстановителя на металлах позволяет количественно оценить интенсивность химического взаимодействия в системе «металл – восстановитель», хемосорбированный при ТГС. Это взаимодей-

ствие во многом определяет практически важные свойства металлических продуктов, в том числе их гидрофобность и антифрикционные свойства поверхности.

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 водоотталкивающих 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 ($S = 3\text{--}60 \text{ м}^2/\text{г}$), 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 техниче-

ским 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 промышленного 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 адсорбентов для получения гетерогенных металлических катализаторов.

СПИСОК ОСНОВНЫХ РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Публикации в изданиях из Перечня ВАК

1. 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.

2. 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. 26-32.

Публикации в изданиях, входящих в международную базу данных и систему цитирования Scopus:

2. 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. – pp.33-40.

3. 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 / **V.R. Kabirov**, A.P. Pomogaibin, N.K. Khan // *Kondensirovannyye Sredy Mezhfaznye Granitsy*. – 2021. – Vol. 23. – №2. – P. 282-290.

Публикации в прочих изданиях:

4. **Кабиров, В.Р.** Углеродный след в процессе твердотельного гидридного синтеза металлических продуктов на основе железа / В.Р. Кабиров, А.Г. Сырков, Д.Т. Кабирова, К.К. Нго // *Сборник научных трудов международного симпозиума «Нанозифика и Наноматериалы»*. – 2021. – С. 133-137.

5. 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

Свидетельство:

6. 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 Санкт-Петербургский горный университет – 2 с.

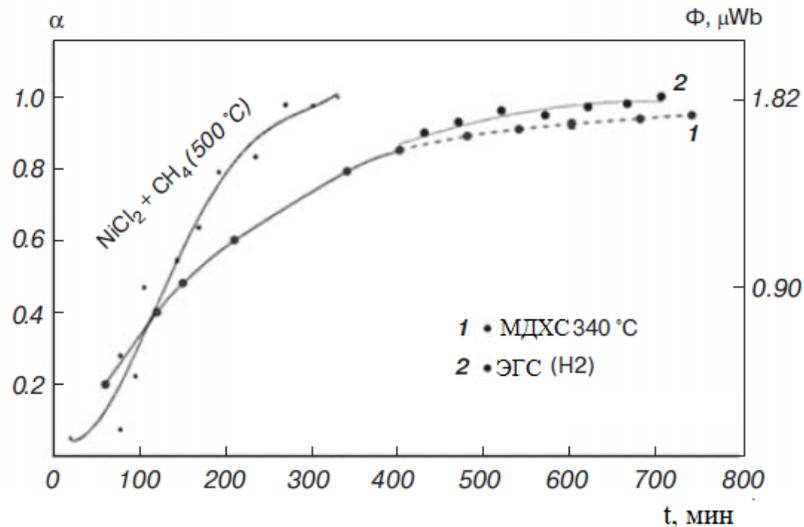


Рисунок 1 – Диаграмма зависимости степени восстановления до металла: 1 – обработка NiO парами МДХС при 340 °С (масса NiO составляет 5 г, уд. поверхность - 4 м²/г); 2 — обработка NiO смесью ГКЖ-94 и H₂ (2 об.%)

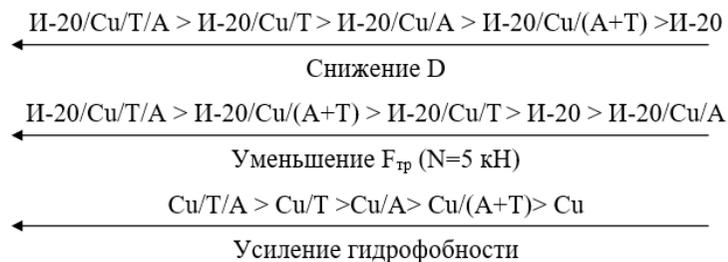


Рисунок 3 – Ряды усиления антифрикционных и водоотталкивающих свойств поверхностно-модифицированной меди в составе промышленного масла И-20

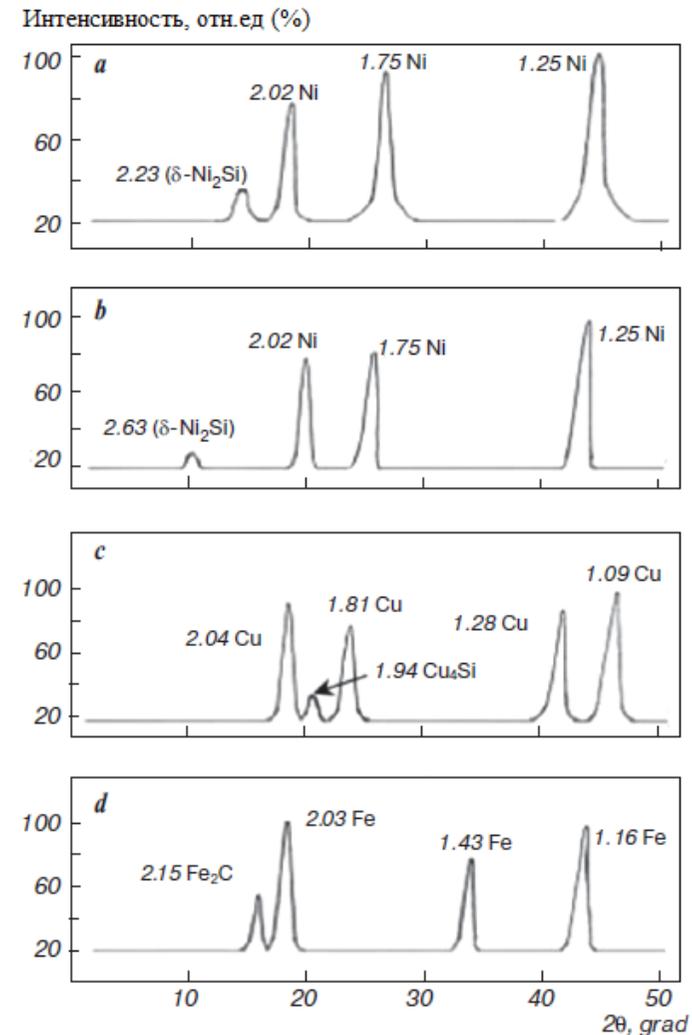


Рисунок 2 – Дифрактограммы твердых продуктов ТГС, полученных последовательным восстановлением твердых соединений металлов в парах ЭГС с добавкой H₂ (2,5 об.%) при 340 °С и CH₄ (600 °С); из а – NiCl₂; б - NiO; в – CuO; г – оксид Fe(II)

Таблица 1 – Диапазон увеличения электрофильно-нуклеофильных свойств восстановителей (модификаторов)

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

*НВМО – низшая вакантная молекулярная орбиталь;
МДХС – метилдихлорсилан

Таблица 5 – Оценка рассчитанной энергии адсорбции систем металл-адсорбат, грань (111)

Образец	Место адсорбции	E _{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/ГКЖ	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/ГКЖ	On top	- 58	0,390
	Hollow	- 65	0,455

Таблица 3 – Сопоставление сорбционных характеристик образцов (P_{H2O}/P₀ = 0,98, t=20°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 в смазке	1300	1100	270	120	100
Срок службы смазки в трансмиссии	3700	4050	4500	5600	6300