

ВЛИЯНИЕ ГАЗОВОЙ СРЕДЫ НА СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ ТВЕРДОТЕЛЬНОГО ГИДРИДНОГО СИНТЕЗА

© 2015 А. Г. Сырков, В. С. Кавун

Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», В.О., 21 линия, д. 2, 199106 С.-Петербург, Россия
e-mail: syrkovandrey@spmi.ru

Поступила в редакцию 07.04.2015 г.

Аннотация. Установлено, что при осуществлении твердотельного гидридного синтеза (ТГС) металлов использование газа-носителя в виде метана на стадиях сушки исходного оксида и восстановления его кремнийгидридным реагентом приводит к возрастанию не менее чем в 1.5 раза удельной поверхности и гидрофобности металлического продукта при сохранении высокой стойкости к окислению (0.1—0.4 мкг/см² при 900 °С за 100 ч). Механизм данного эффекта связывается с блокированием образования гидрофильных центров поверхности на всех стадиях ТГС.

Ключевые слова: твердофазное восстановление металлов в парах органогидридсилоксанов, хемосорбция метана, гидрофобность, удельная поверхность, металлы с карбосилоксановыми группами на поверхности.

ВВЕДЕНИЕ

Твердотельный гидридный синтез (ТГС) металлов — известный метод получения поверхностно-модифицированных металлических материалов и термохимической стабилизации их поверхности [1—3]. ТГС металлов основан на восстановлении в открытой проточной системе и по заданной программе твердых соединений металлов летучими элементами водородными (Э = N, C, Si и др.) соединениями в температурной области термостабильности последних. В работе [1] описан один из режимов ТГС, при котором оксиды или твердые хлориды Ni (II), Fe (II), и Cu (II) восстанавливаются до металла в результате последовательного взаимодействия при нагревании твердой фазы с парами метилдихлорсилана (МДХС) и метаном (очищенным природным газом). В итоге такого синтеза на поверхности дисперсных металлов образуются карбосилоксановая или кремнийкарбидная защитные нанопленки [1, 2]. Полученные Si-C содержащие металлические материалы оказались чрезвычайно устойчивыми в процессе высокотемпературного окисления на воздухе.

В работе [3], чтобы избавиться от хлорсодержащего реагента (МДХС) и выделения хлороводорода в ходе ТГС, в качестве кремнийгидридного

восстановителя были опробованы пары гидрофобизирующей кремнийорганической жидкости (ГКЖ) на основе органогидридсилоксанов. Ранее ГКЖ использовали в качестве гидрофобизатора-модификатора различных материалов, нанося этот препарат на твердую поверхность, как правило, из жидкой фазы [4]. Применение на одной из стадий ТГС паров ГКЖ с последующей более высокотемпературной обработкой в среде CH₄ для разрушения Si-H-связей и уплотнения защитной карбосилоксановой пленки не привело к заметному улучшению жаростойкости материала на воздухе [3]. Пары МДХС или ГКЖ подавали в среде инертного газа (Ar) [1, 3].

Цель данной работы состояла в том, чтобы оценить влияние проведения всех стадий ТГС в среде метана на гидрофобность и удельную поверхность металлических продуктов ТГС и сравнить их с соответствующими характеристиками твердых продуктов синтеза, полученных в режимах, которые описаны ранее [1, 3].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Температурные условия ТГС металлов, методики синтеза и подготовки реагентов подробно освещены в работах [1, 3, 5]. Синтез включает три принципиально важных этапа: 1 — сушка исход-

ного твердого оксида (хлорида) в инертной газовой среде, 2 — восстановление дегидратированного соединения металла в парах кремнийгидридного реагента (МДХС или ГКЖ) в токе газа-носителя, 3 — более высокотемпературный отжиг в токе метана. Сопоставлялись структурно-химические характеристики твердых продуктов ТГС в трех разных режимах. Режим I: сушка оксида или хлорида при нагревании в токе метана; восстановление парами препарата ГКЖ-94 (ГОСТ 10834—76) в токе метана; отжиг в метане (ТУ 58841—87). Режим II: сушка в токе аргона; восстановление парами МДХС в токе аргона; отжиг в метане. Режим III: сушка в токе аргона, восстановление парами ГКЖ-94 в аргоне, отжиг — в метане. Для корректного сопоставления свойств металлических продуктов ТГС, полученных в разных режимах, каждый из этапов синтеза проводили при одинаковой температуре. Температура опыта не превышала: на стадии сушки — 350 °С, на стадии восстановления — 340 °С, на стадии отжига — 600 °С [1—3, 5]. Адсорбцию паров воды на образцах определяли гравиметрически эксикаторным методом при относительном давлении $P/P_s = 0.96—0.98$ (20 °С). Величину удельной поверхности образцов измеряли с помощью многоточечного метода БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота. Жаростойкость (Ж) Si-C-содержащих металлических продуктов ТГС определяли, помещая одновременно сравниваемые образцы в лабораторную муфельную печь «Snol» со свободным доступом воздуха к образцам. О жаростойкости образца в процессе окисления (подтверждаемого РФА и EDX-спектроскопией [5]) судили гравиметрически после выдержки твердых продуктов ТГС в печи при 900 °С в течение 100 часов [3]. Температуру в печи контролировали с точностью ± 5 °С. Атмосферное давление — 101.0—101.3 кПа, относительная влажность воздуха — $70 \pm 10\%$.

Исходные для синтеза порошки оксидов Cu (II), Ni (II), Fe (II) и хлорида Fe (II) имели квалификацию не ниже «ХЧ» и близкую удельную поверхность около 1 м²/г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из данных табл. следует, что металлические продукты ТГС, полученные в режиме I, обладают более развитой поверхностью и являются наиболее гидрофобными (снижение адсорбции паров воды почти в 2 раза). Как следует из рис., зависимость между удельной поверхностью ($S_{уд}$) образцов и величиной адсорбции воды (a) для разных металлов

является практически линейной. Необычен другой факт, следующий из результатов, приведенных в табл. и на рис. В зависимости от использованного режима синтеза возрастает $S_{уд}$ и гидрофобность твердых продуктов ТГС при сохранении высокой жаростойкости образцов. Рост $S_{уд}$ и снижение величины адсорбции воды на образце по мере изменения режима происходит в последовательности: режим II — режим III — режим I. Необычность последних двух выводов состоит в том, что они формально вступают в противоречие с существующими представлениями о том, что увеличение дисперсности твердого тела, как правило, приводит к возрастанию его химической активности. Для окисления дисперсных металлов это особенно актуально [6, 7] (вспомним о возгорании на воздухе порошка железа, получаемого разложением его оксалата). Повышению гидрофобности твердого продукта ТГС в режиме I можно дать следующее объяснение. По-видимому, проведение всех стадий синтеза в среде тщательно осушенного (с использованием низкотемпературной цеолитовой ловушки [3, 5]) метана приводит к блокированию гидрофильных центров твердой поверхности за счет диссоциативной хемосорбции метана. По данным Трепнела [8], диссоциативная хемосорбция CH₄ имеет место даже при низких температурах. В силу термоустойчивости связи C-H метильные группы на оксидных и металлических поверхностях обнаруживаются выше 600 °С [5, 9, 10]. Данные ИК-спектров непосредственно свидетельствуют о сохранении алкильных групп в твердых продуктах ТГС на стадиях восстановления и отжига [3, 5].

Об усилении водоотталкивающих свойств поверхности на стадии сушки NiO свидетельствуют следующие экспериментальные факты. При одинаковых расходах газа — 0.5 л/мин (CH₄ в режиме I или Ar в режиме III) выход навески на постоянную массу происходит быстрее в первом случае (1.3 и 2.0 ч соответственно). Кроме того, порошок NiO, высушенный в аргоне, при помещении в стакан с водой практически сразу опускается на дно. При сушке NiO в CH₄ (режим I) частицы порошка часами плавали на поверхности воды, наиболее мелкие частицы — до нескольких дней.

ТГС — сложный физико-химический процесс, сопровождающийся разрывом связей M-O, M-Cl (M — металл) в твердом реагенте на стадии восстановления и связей Si-H в хемосорбированном ГКЖ на стадии отжига в CH₄ [2, 5]. Перечисленные процессы деструкции химических связей приводят к возникновению соответствующих радикалов на

твердой поверхности — центров хемосорбции CH_4 . При синтезе в режиме I изначально адсорбированные на стадии сушки метильные гидрофобные группы мешают слипаться частицам за счет обычного механизма — образования водородных связей [7]. Этот же процесс, очевидно, предопределяет формирование высокой поверхности твердой фазы на стадии восстановления и в конечном продукте. Причина того, что полученный порошок с увеличенной поверхностью не проявляет в дальнейшем повышенную активность в процессе высокотемпературного окисления, кроется, на наш взгляд, в особенностях механизма формирования метал-

лического продукта методом ТГС. Даже в условиях образования более развитой поверхности в режиме I, эта поверхность в ходе ТГС насыщается пассивирующими металл молекулами [2]. В качестве последних выступают не только молекулы CH_4 , но и молекулы кремнийорганического восстановителя [3, 5] с более реакционно-способной, чем C-H, связью Si-H [4]. Механизм термохимической стабилизации поверхности металла за счет достаточно сильного, по данным РФЭС, гетероатомного взаимодействия $\text{M} \rightarrow \text{Si}$, возникающего при восстановлении Ni, Fe, Cu парами ГКЖ в условиях ТГС, подробно обсужден в работе [3].

Таблица. Структурно-химические характеристики* металлических материалов, полученных при разных режимах ТГС (I, II, III)

Образец на основе металла	I Проведение всех стадий в среде CH_4 (восстановление в ГКЖ)			II Восстановление в МДХС в среде Ar			III Восстановление в ГКЖ в среде Ar		
	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$\Delta m_{\text{вод}}/m$, %	Ж, $\text{мкг}/\text{см}^2$	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$\Delta m_{\text{вод}}/m$, %	Ж, $\text{мкг}/\text{см}^2$	$S_{\text{уд}}$, $\text{м}^2/\text{г}$	$\Delta m_{\text{вод}}/m$, %	Ж, $\text{мкг}/\text{см}^2$
Никеля	15	0.42	0.399	11	0.89	0.401	10	0.85	0.398
Железа	3	0.11	0.100	1	0.19	0.101	2	0.20	0.102
Меди	18	0.51	0.300	12	1.00	0.303	13	0.98	0.301

* где $S_{\text{уд}}$ — удельная поверхность материала; $\Delta m_{\text{вод}}/m$ — масса сорбированной воды ($\Delta m_{\text{вод}}$), отнесенная к массе (m) исходной навески, при $p/p_s=0.98$ (20°C); Ж — жаростойкость образца (900°C , 100 ч); ГКЖ — гидрофобизирующая кремнийорганическая жидкость; МДХС — метилдихлорсилан

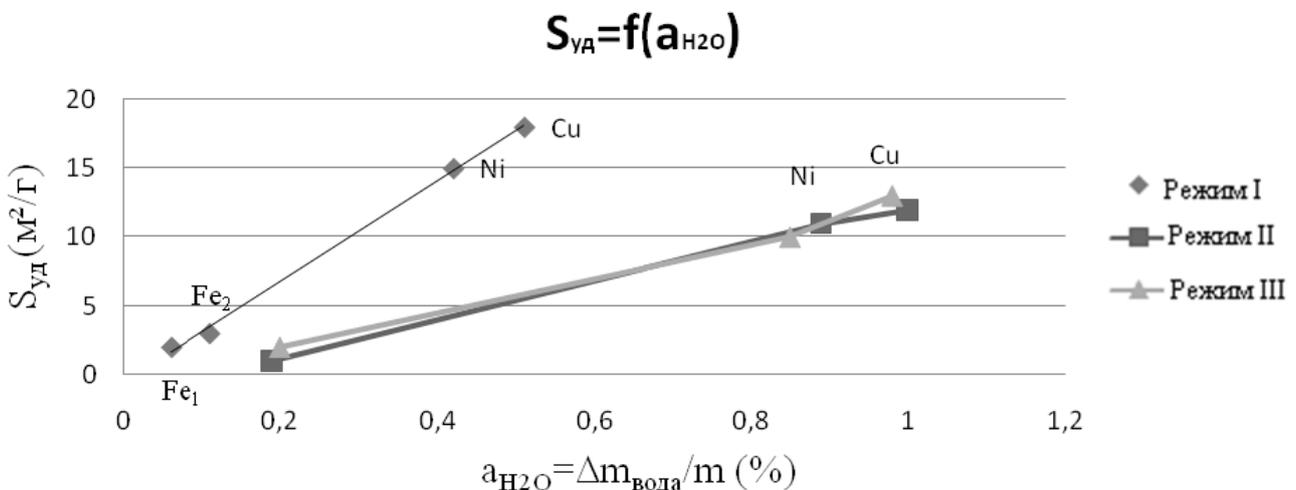


Рис. Зависимость $S_{\text{уд}}$ от величины адсорбции паров воды ($a_{\text{H}_2\text{O}}$) для разных режимов ТГС. Fe₁ и Fe₂ — образцы на основе железа, полученные из дихлорида железа и оксида железа (II) соответственно

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

Использование газа-носителя в виде метана на стадиях сушки исходного оксида и восстановления его кремнийгидридным реагентом при осуществлении ТГС приводит к возрастанию не менее чем в 1.5 раза удельной поверхности и гидрофобности металлического продукта при сохранении высокой стойкости к окислению (0.1—0.4 мкг/см² при 900 °С за 100 ч). Механизм данного эффекта связывается с блокированием образования гидрофильных центров поверхности на всех стадиях ТГС.

Установлены ряды увеличения удельной поверхности ($S_{уд}$) и гидрофобности металлического продукта при разных режимах ТГС. Обнаружена практически линейная взаимосвязь между $S_{уд}$ и величиной адсорбции паров воды на металле для каждого из трех изученных режимов ТГС, которые характеризуются возрастанием $S_{уд}$ в последовательности Fe-, Ni-, Cu- образец.

Данная работа выполнена в рамках госзадания № 8635 Минобрнауки России (2013/2014), № гос. рег. 012013655

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сырков А. Г. // *Журнал неорганической химии*, 1993, т. 38, № 5, с. 753—759.
2. Меретуков М. А., Цепин М. А., Сырков А. Г. и др. *Кластеры, структуры и материалы наноразмера: инновационные и технические перспективы*. М.: Изд. дом «Руда и Металлы», МИСиС, 2005, 128 с.
3. Туфрикова В. Ф., Сырков А. Г., Ремзова Е. В. и др. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2011, т. 13, № 3, с. 345—347.
4. Хананашвили Л. М., Андрианов К. А. *Технология элементоорганических мономеров и полимеров*. М.: Химия, 1983, 416 с.
5. Syrkov A. G. *Smart Nanoobjects. From Laboratory to Industry* / Ed. by K. Levine. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2013, 214 p.
6. Робертс М., Макки Ч. *Химия поверхности раздела металл-газ*. М.: Мир, 1981, 539 с.
7. Андерсон Дж. *Структура металлических катализаторов*. М.: Мир, 1978, 482 с.
8. Трепвелл Б. *Хемосорбция*. М.: Мир, 1958, 320 с.
9. Ehrlich G., Stewart CN. // *Chemical Physics letters*, 1972, vol. 16, № 1, pp. 203—210.
10. Давыдова Л. П., Поповский В. В., Булгаков Н. Н. и др. // *Кинетика и катализ*, 1988, т. 29, № 5, с. 1162—1168.

THE INFLUENCE OF GAS ENVIRONMENT ON STRUCTURAL AND CHEMICAL CHARACTERISTICS OF METAL PRODUCTS OF SOLID-STATE HYDRIDE SYNTHESIS

© 2015 A. G. Syrkov, V. S. Kavun

*National Mineral Resources University (Mining University), V.O., 21 Line, 2, 199106 St. Petersburg, Russia
e-mail: syrkovandrey@smpi.ru*

Received 07.04.2015

Abstract. Solid-state hydride synthesis (SHS) of metals is a method of obtaining surface-modified metal materials and thermochemical stabilizing their surface. SHS is based on the reduction of solid metal substances, in the open flow system, according to the special program, using volatile and thermally stable hydrogen compounds (N, C, Si and others). Earlier one of the variant of carrying out SHS which included drying initial metal oxide in the Ar environment, reduction in vapor of methyl-dichlorosilane (or organohydridesiloxanes) and high-temperature annealing in CH₄ was investigated. The purpose of this work consisted in estimating influence of carrying out all stages of SHS in the methane environment on hydrophobicity and specific surface area of metal products of SHS.

It is established that carrying out the solid-state hydride synthesis of metals with using carrier-gas in the form of methane at stages of the drying initial oxide and reduction it by silicon-hydride reagent leads to increase no less than 1.5 times specific surface area and hydrophobicity of metal product without sacrificing of high oxidation stability (0.1—0.4 mcg/cm² at 900 °C in 100 h). The mechanism of this effect is connected with blocking of formation of the hydrophilic surface centers at all stages of SHS because of methane chemisorption. Rows of increase the specific surface area (S_{sa}) and hydrophobicity of metal product at the SHS different modes are established. Practically linear interrelation between S_{sa} and the value of water vapor adsorption on metal for each of three studied SHS

modes, which are characterized by increase of S_{sa} in the next sequence: Fe-, Ni-, Cu- sample, is found. S_{sa} of the received metal products lies in the range of 3—18 m²/g. The highest hot stability has the iron-based sample. The mechanism of thermo-chemical stabilization of metal surface is caused sufficiently strong, according to XPS, heteroatomic interaction M→Si.

Keywords: solid-phase reduction of metals in vapor of organohydrdesiloxanes, methane chemisorption, hydrophobicity, specific surface area, metals with carbosiloxane groups on surface.

REFERENCES

1. Syrkov A. G. *Zhurnal neorganicheskoi khimii*, 1993, vol. 38, no 5, pp. 753—759.
2. Meretukov M. A., Tsepin M. A., Syrkov A. G. i dr. *Klastery, struktury i materialy nanorazmera: innovatsionnye i tekhnicheskie perspektivy*. Moscow, «Ruda i Metally» Publ., MISiS, 2005, 128 p.
3. Tufrikova V. F., Syrkov A. G., Remzova E. V. i dr. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2011, vol. 13, no 3, pp. 345—347. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_13_3_2011_016.pdf
4. Khananashvili L. M., Andrianov K. A. *Tekhnologiya elementoorganicheskikh monomerov i polimerov*. Moscow, Khimiya Publ., 1983, 416 p.
5. Syrkov A. G. *Smart Nanoobjects. From Laboratory to Industry* / Ed. By K. Levine. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2013, 214 p.
6. Roberts M., Makki Ch. *Khimiya poverkhnosti razdelnaya metall-gaz*. Moscow, Mir Publ., 1981. 539 p.
7. Anderson Dzh. *Struktura metallicheskih katalizatorov*. Moscow, Mir Publ., 1978, 482 p.
8. Trepnel B. *Khemosorbtsiya*. Moscow, Mir Publ., 1958, 320 p.
9. Ehrlich G., Stewart CN. *Chem. Phys. letters*, 1972, vol. 16, no. 1, pp. 203—210. Available at: <http://hdl.handle.net/2142/74769>
10. Davydova L. P., Popovskii V. V., Bulgakov N. N. i dr. *Kinetika i kataliz*, 1988, vol. 29, no. 5, pp. 1162—1168.

Сырко́в Андрей Горди́анович — д. т. н., профессор, Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»; e-mail: syrkovandrey@spmi.ru

Syrkov Andrey G. — Dr. Sci. (Eng.), Professor, National Mineral Resources University; e-mail: syrkovandrey@spmi.ru

Кавун Виталий Сергеевич — студент, Национальный минерально-сырьевой университет «Горный»

Kavun Vitalii S. — student, National Mineral Resources University