

А. И. Ягупов, А. А. Елагин, С. С. Лихачев, Н. М. Поротникова,
М. В. Баранов, А. Р. Бекетов, О. В. Стоянов

ОЦЕНКА УСТОЙЧИВОСТИ ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ «НИТРИД АЛЮМИНИЯ – КСИЛОЛ»

Ключевые слова: нитрид алюминия, газофазный способ, ксилол, кремнийорганический, агрегативная устойчивость, седиментационная устойчивость, керамический наполнитель.

Для дисперсной системы ксилола с нитридом алюминия, полученного газофазным способом, была изучена устойчивость, в пределах времени необходимого для проведения процесса пропитки обмоток статора электродвигателя.

Key-words: aluminum nitride, gas phase method, xylene, silicone, aggregation stability, sedimentation stability, ceramic filler.

To disperse system of xylene and aluminum nitride, obtained by gas-phase method, was studied sustainability, within the time required for the process of impregnation of windings of the electric motor stator.

Несмотря на то, что в настоящее время нитрид алюминия (AlN) является перспективным материалом для применения в электротехнической промышленности, многие его свойства до сих пор не изучены, в частности, взаимодействие AlN с органическими средами. Актуально применение нитрида алюминия в качестве наполнителя электроизоляционных пропиточных лаков, что обусловлено уникальным сочетанием его физических и электрических характеристик: высокой теплопроводностью, хорошими электроизоляционными характеристиками, умеренным коэффициентом теплового расширения, высокой огнеупорностью и химической стойкостью при относительно невысокой стоимости. Это определяет широкие возможности для практического применения AlN в различных областях техники.

Изучение устойчивости системы нитрид «алюминия – ксилол» очень важно для оценки возможности применения порошкообразного нитрида алюминия, полученного перспективным газофазным способом [1], в качестве высокотеплопроводного керамического наполнителя кремнийорганического пропиточного лака

КО-916К (класс нагревостойкости Н (до 180°C), растворитель – ксилол) [2, 3], который широко используется в производстве асинхронных электродвигателей малой и средней мощности.

Для достижения наибольшего эффекта от введения наполнителя и создания изотропного композиционного материала необходимо равномерное распределение наполнителя в полимерной матрице (пропиточном лаке). Общеизвестно, что наиболее равномерное распределение наполнителя в многокомпонентном композиционном материале достигается при введении наполнителя в среду (компонент матрицы) с меньшей вязкостью, поэтому введение керамического наполнителя предпочтительнее производить в растворитель (ксилол) и уже затем в электроизоляционный лак. Роль растворителя многоплановая: с одной стороны он должен адсорбироваться на поверхности частиц модификатора, а с другой – быть совместимым с

полимерной матрицей. Таким образом, устойчивость системы «наполнитель – растворитель» определяет равномерное распределение керамической добавки в полимерной матрице.

Устойчивость дисперсных систем характеризуется постоянством дисперсности (распределения частиц по размерам) и концентрации дисперсной фазы (числом частиц в единице объема). Наиболее сложна в теоретическом аспекте и важна в практическом отношении проблема устойчивости лиофобных дисперсных систем. Агрегативная устойчивость и длительное существование лиофобных дисперсных систем с сохранением их свойств обеспечивается стабилизацией.

В теории устойчивости Дерягина-Ландау-Фервея-Овербека (теории ДЛФО) [4] основная роль отводится ионно-электростатическому фактору стабилизации: стабилизация обеспечивается электростатическим отталкиванием диффузных частей двойного электрического слоя, который образуется при адсорбции ионов электролита на поверхности частиц.

При некотором расстоянии между частицами отталкивание диффузных слоев обуславливает наличие минимума на потенциальной кривой (дальний, или вторичный, минимум (рис. 1)). Хотя этот минимум относительно неглубок, он может препятствовать дальнейшему сближению частиц, притягиваемых силами межмолекулярного взаимодействия. Ближний, или первичный, минимум соответствует прочному сцеплению частиц, при котором энергии теплового движения недостаточно для их разъединения. Сближаясь на расстояние, отвечающее этому минимуму, частицы объединяются в агрегаты, образование которых ведет к потере системой агрегативной устойчивости.

Оценка размера частиц твердой фазы, как одного из главных технологических факторов, при котором дисперсная система устойчива, является сегодня достаточно сложной задачей, так как отсутствуют необходимые данные для расчета, а расчетные модели не учитывают всех особенностей изучаемой системы. Поэтому к полученным в данной работе результатам следует относиться как к

весьма приближенным. Однако физическая модель взаимодействия вскрывает факторы, от которых зависит устойчивость системы. В этом имеется полезность проведения расчетов для определения устойчивости дисперсной системы «нитрид алюминия – ксилол». Экспериментальная проверка результатов, безусловно, является необходимой.

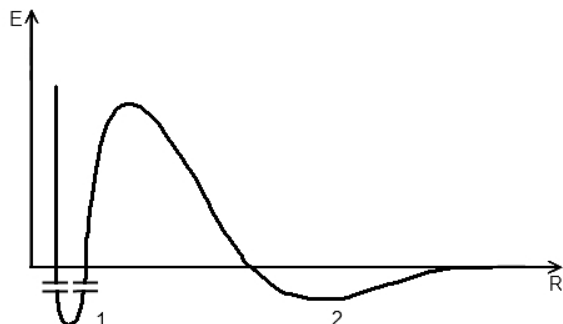


Рис. 1 – Зависимость энергии взаимодействия E между частицами от расстояния R : 1 и 2 – ближний и дальний минимумы соответственно

В монографии [4] справедливо отмечается, что на адсорбционные процессы оказывает влияние не только величина поверхностного заряда, но и природа поверхностных активных групп адсорбента и соответственно природа ионогенных поверхностно-активных веществ. Отмечается, что большое значение имеет обводненность дисперсной фазы. Так, имеющие отрицательный заряд частицы Al_2O_3 в спиртах приобретают положительный заряд при добавлении воды, в отличие от $Al(OH)_3$, частицы которого остаются положительно заряженными после добавления воды. Эти данные свидетельствуют о том, что протон является ответственным за перенос заряда между растворителем и частицей твердой фазы. Согласно правила Кёна [4], вещество с более высокой диэлектрической постоянной заряжается положительно, если оно контактирует с веществом, имеющим меньшую диэлектрическую проницаемость. Нельзя сказать, что правило не имеет исключений, тем не менее, оно отражает картину взаимодействия Al_2O_3 и AlN с органическими растворителями. В работах [9] и [13] рассмотрены ИК-спектры дисперсных систем содержащих AlN и Al_2O_3 [9, 13] с растворителями, которые свидетельствуют о том, что все растворители вне зависимости от их природы фактически не вступают во взаимодействие с твердой фазой (AlN , Al_2O_3). По отношению к нитриду алюминия подобное поведение органических растворителей объясняется тем, что предварительно адсорбированная вода, гидроксильные группировки и адсорбированная окись углерода настолько сильно блокируют поверхность частиц AlN , что органическая фаза практически не сорбируется и может входить лишь во вторичный адсорбционный слой.

Устойчивость любой дисперсной системы складывается из агрегативной устойчивости (склонности частиц к агломерации) и

седиментационной устойчивости (скорости осаждения частиц).

Современная теория агрегативной устойчивости дисперсных систем (ДЛФО) рассматривает общую энергию взаимодействия частиц, как алгебраическую сумму энергий молекулярного притягивания и электростатического отталкивания $U=U_{пр}+U_{от}$. Энергия молекулярного притяжения может быть рассчитана, согласно Ван-дер-Ваальсу, по формуле [6]:

$$U_{пр} = -\frac{A \cdot a}{12H}, \quad (1)$$

где A – обобщенная константа Гамакера; a – радиус частиц; H – расстояние, разделяющее поверхности частиц.

Объединённая константа Гамакера определяется как [7]:

$$A = A_{тв.} + A_{ж.} - 2\sqrt{A_{тв.} \cdot A_{ж.}}, \quad (2)$$

где $A_{тв.}$ и $A_{ж.}$ постоянные характеризующие твердую и жидкую фазы [8].

Значение константы Гамакера для AlN не известно. Однако в первом приближении, учитывая то, что в процессе хранения порошкообразного нитрида алюминия он взаимодействует с компонентами окружающей среды и на поверхности частиц AlN могут присутствовать $AlO(OH)$, $Al(OH)_3$, NH_3 , CO_2 , H_2O [9] можно воспользоваться значением $A_{тв.}$ для Al_2O_3 [7]. Значение $A_{ж.}$ рассчитывается исходя из диэлектрической постоянной органического растворителя (ксилола) по формуле [5]:

$$A_{ж.} = 113,7 \frac{(\epsilon - 1)^2}{(\epsilon + 1)^{3/2} (\epsilon + 2)^{1/2}}. \quad (3)$$

Используя уравнения (2) и (3), были рассчитаны значения $A_{тв.}$ и $A_{ж.}$. Силы отталкивания рассчитаны для среды с низкой концентрацией электролита по формуле:

$$U_{от} = \frac{\epsilon a^2 \xi^2}{2(2a + H)}, \quad (4)$$

где ϵ – диэлектрическая константа органической фазы; a – радиус частиц; ξ – электрокинетический потенциал; H – расстояние между частицами.

Учитывая предложенный механизм образования положительного заряда частиц AlN можно воспользоваться в первом приближении значением электрокинетического потенциала, определенным в работе [9]. Растворитель в силу своей природы обладает низкой степенью взаимодействия с частицами AlN .

По данным, приведенным в работах [10, 11, 12], минимальная энергия притяжения оценивается в 5–15 к·Т. Отсюда, результаты расчета по уравнениям (1) и (4) показывают, что агломерационную устойчивость AlN в органическом растворителе (ксилоле) следует ожидать при размере частиц более 0,8 мкм.

Для проверки седиментационной устойчивости мы определили время полного осаждения частиц AlN различной крупности в ксилоле. Полученные данные мы сравнили с рассчитанными результатами по уравнению Стокса (рис. 2).

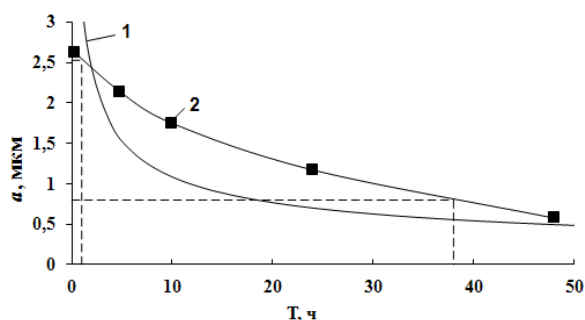


Рис. 2 – Результаты определения седиментационной устойчивости растворителя с добавкой нитрида алюминия: 1 – критический размер частиц по уравнению Стокса; 2 – экспериментальные данные

По данным приведенным на рисунке 2 видно, что система «нитрид алюминия – ксилол» будет седиментационно устойчивой в течение 1 часа и более при размере частиц (агломератов частиц) нитрида алюминия менее 2,5 мкм.

Таким образом, можно заключить, что для создания устойчивой системы «нитрид алюминия – ксилол» размер частиц AlN должен находиться в диапазоне 0,8 – 2,5 мкм. Система с наполнителем такого размера будет агрегативно устойчивой и седиментационно устойчивой от 1 до 38 часов. В большинстве случаев в промышленности этого времени вполне достаточно для выполнения всех последующих технологических операций.

Исследуемый в настоящей работе нитрид алюминия был получен газозфазным способом на опытно промышленной установке на кафедре редких металлов и наноматериалов УрФУ. Исходные частицы нитрида алюминия наноразмерны и имеют вытянутую форму (рис. 3). В процессе хранения эти частицы агломерируются и средний размер агломератов частиц AlN, которые мы вводим в растворитель, составляет порядка 8 мкм (рис. 4, кривая 1).

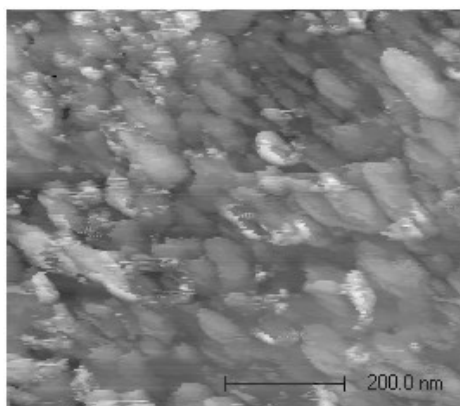


Рис. 3 – Фотография AlN

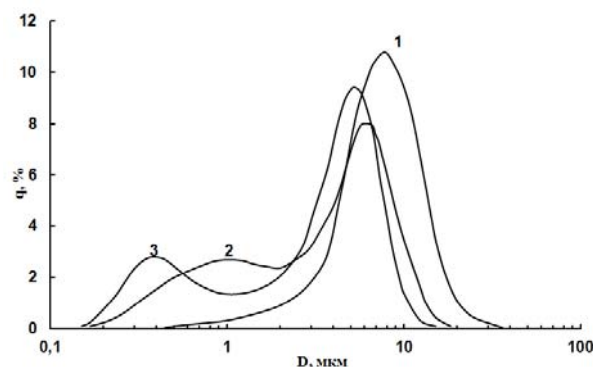


Рис. 4 – Результаты анализа размера частиц порошка нитрида алюминия до и после воздействия ультразвуком: 1 – исходный AlN; 2 – УЗ воздействие в течение 1 часа; 3 – УЗ воздействие в течение 2 часов

Для того чтобы в системе присутствовали частицы требуемого размера (0,8 – 2,5 мкм) необходимо либо предварительное измельчение нитрида алюминия в высокоэнергетичной планетарной мельнице (дорогой и энергозатратный вариант) либо дополнительное ультразвуковое воздействие и интенсивное перемешивание системы. В настоящей работе использовался второй вариант. На рисунке 4 приведены результаты анализа размеров частиц нитрида алюминия после обработки изучаемой системы «нитрид алюминия – ксилол» ультразвуком в течение 2 часов. Видно, что в объеме начали накапливаться частицы (агломераты) размером менее 1 мкм, которые могут достаточно время существовать в объеме системы не осажаясь без дополнительного воздействия. После 2х часового воздействия ультразвуком на систему доля частиц размером 0,8 – 2,5 мкм не превышает 20 об.%, дальнейшая обработка системы ультразвуком неэффективна и поддерживать седиментационную устойчивость системы можно только при постоянном воздействии ультразвуком или интенсивном механическом перемешивании.

Выводы

1. Агломерационной устойчивости системы «нитрид алюминия – ксилол» можно добиться при размере частиц нитрида алюминия более 0,8 мкм.
2. Седиментационная устойчивость системы «нитрид алюминия – ксилол» сохраняется более 1 час при размере частиц менее 2,5 мкм.
3. Нитрид алюминия, полученный газозфазным способом, непосредственно в том виде, в котором он получается, не может быть равномерно распределен в ксилоле без постоянного внешнего ультразвукового воздействия или механического перемешивания.

Литература

1. Пат. 2312060 Российская Федерация, МПК⁵¹ С 01 В 21/072. Способ получения порошка нитрида алюминия / Афонин Ю.Д. [и др.]; заявитель и патентообладатель

- ООО «Центр научно-технических разработок». – № 2005102149 ; заявл. 28.01.05 ; опубл. 10.12.07. – 1 с.
2. ТУ6-02-1-012-89. Лак КО-916К. – Взамен ТУ 6-02-690-76; введ. 1990-01-01. – 1990. – 14 с.
 3. ГОСТ 9410-78. Ксилол нефтяной. – Взамен ГОСТ 9410-71; введ. 1980-01-01. – М.: Изд-во стандартов, 1979. – 5 с.
 4. Духин С.С. Электрофорез / С.С. Духин, Б.В. Дерягин. – М.: Наука, 1976. – 332с.
 5. Dispersion and Casting of Silicon Powder without Deflocculants / S. Mitzuta [et al.] // Am. Ceram. Soc. Bulle. – 1985. – Vol. 61, № 8. – P. 3697.
 6. Hamaker H.C. The London-Vander Waals Attraction between Spherical Particulates / H.C. Hamaker. – Amsterdam: Physical, 1937. – Vol. 4. – P. 1058.
 7. Visser J. On Hamaker constants: A comparison between Hamaker constants and Lifshitz-van der Waals constants [Text] / J. Visser // Adv. Colloid Interface Sci. – 1972. – Vol. 3 (4). – P. 331-363.
 8. Bleier A. Fundamentals of preparing suspensions of silicon and related ceramic powders / A. Bleier // J. Am. Ceram. Soc. – 1983. – Vol. 66 (5). – P. C-79 – C-81.
 9. Взаимодействие нанопорошка нитрида алюминия с водными средами / Д.А. Бекетов [и др.] // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т.27, №13. – С. 72-76.
 10. Применение нитрида алюминия для пропиточного состава изоляции асинхронных двигателей / В.И. Денисенко [и др.] // Промышленная энергетика. – 2010. – № 9. – С. 16-19.
 11. Groberty B. Preparation of AlN-TiO₂ powder compacts using colloidal methods / B. Groberty, A. Mocellin // Ceramics International. – 1989. – Vol. 15 (5). – P. 271-279.
 12. Dispersion of Silicon Carbide Powders in Nonaqueous Solvents / M. Okuyama [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. – 1989. – Vol. 72 (10). – P. 1918-1924.
 13. Взаимодействие нанопорошков оксида алюминия с водными и органическими средами / Д.А. Бекетов [и др.] // Бутлеровские сообщения. – 2011. – Т.27, №12. – С. 24-30.

© **А. И. Ягунов** – вед. инж. каф. редких металлов и наноматериалов Физико-технол. ин-та Уральского федер. ун-та им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, yaugurov.alexander@gmail.com; **А. А. Елагин** – асп. того же ун-та, elaginftf@mail.ru; **С. С. Лихачев** – студ. того же ун-та; **Н. М. Поротникова** – ст. инж. Института высокотемпературной электрохимии Уральского отделения РАН, n.porotnikova@mail.ru; **М. В. Баранов** – д.т.н., проф. каф. редких металлов и наноматериалов Физико-технол. ин-та Уральского федер. ун-та им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, mbaranov@k66.ru; **А. Р. Бекетов** – д.т.н., проф. той же кафедры, beketovar@dpt.ustu.ru; **О. В. Стоянов** – д.т.н., проф., зав. каф. технологии пластических масс КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru.