

Б.П. Серета, зав. кафедрой, д.т.н., профессор  
Г.Б. Кожемякин, зав. кафедрой, к.т.н., доцент  
К.В. Савела, аспирант  
Ю.А. Белокоп, аспирант  
В.Г. Рыжков, доцент, к.т.н.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФАЗОВОГО СОСТАВА Ni-Al СПЛАВОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СКЕЛЕТНЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

*Запорожская государственная инженерная академия*

Розглянуто процес фазо- та структуроутворення під час одержання скелетних нікелевих каталізаторів із Ni-Al сплавів. Встановлено взаємозв'язки між фазовим складом сплавів, структурою та фізико-хімічними властивостями скелетних нікелевих каталізаторів. Розглянуто шляхи оптимізації та підвищення ефективності цих каталізаторів.

Рассмотрен процесс фазо- и структурообразования при получении скелетных никелевых катализаторов из Ni-Al сплавов. Установлены взаимосвязи между фазовым составом сплавов, структурой и физико-химическими свойствами скелетных никелевых катализаторов. Рассмотрены пути оптимизации и повышения эффективности этих катализаторов.

*Введение.* В настоящее время для проведения каталитических процессов используют такие благородные металлы, как платина, родий и палладий. Как правило, данные металлы наносятся на подложки из диоксида алюминия различными методами, которые экологически вредны и опасны [1]. Однако для многих каталитических реакций возможно использование более дешевых материалов и методов их получения. К ним можно отнести катализаторы на основе интерметаллидов системы «никель-алюминий» со структурой Ренея (структура Ренея образуется в результате выщелачивания алюминия из интерметаллида, в котором остается только никель, имеющий разветвленную структуру) [2]. В связи с этим актуальным является глубокое исследование фазового состава Ni-Al катализаторов и их процессов структурообразования.

*Анализ последних достижений и публикаций.* Как известно, физико-химические свойства скелетных никелевых катализаторов зависят от фазового состава исходных сплавов. Согласно диаграмме состояния системы «никель-алю-миний» в равновесных сплавах удастся идентифицировать следующие фазы:  $Ni_3Al$ ,  $NiAl$ ,  $Ni_2Al_3$  и  $NiAl_3$  (рис. 1). Первые два алюминиды, появляющиеся в сплавах с 60% никеля, вследствие высокой коррозионной стойкости в растворах щелочей непригодны для приготовления скелетных катализаторов [3]. Соединение  $NiAl_3$  легко выщелачивается уже на холоду, а соединение  $Ni_2Al_3$  при температуре 10...30 °C разрушается медленно, зато при взаимодействии с кипящей щелочью быстро и до конца [4]. Поэтому в дальнейшем наша работа была направлена на исследование влияния фазового состава только алюминидов  $Ni_2Al_3$  и  $NiAl_3$ .

Соединение  $NiAl_3$  имеет орторомбическую элементарную ячейку, в которой находится четыре атома никеля и двенадцать атомов алюминия, а соединение  $Ni_2Al_3$  кристаллизуется в тригональной сингонии. Атомы алюминия образуют псевдоку-

бическую структуру, атомы никеля занимают 2/3 центров псевдокубов, остальные остаются вакантными. Вакантные места лежат в плоскостях, перпендикулярных тригональной оси. Область гомогенности соединения  $NiAl_3$  очень узка, а соединения  $Ni_2Al_3$  – находится в пределах 4 ат. % никеля [5].

В связи с этим в настоящей работе исследовали исходные и выщелоченные сплавы  $Ni_2Al_3$  и  $NiAl_3$ . С целью обеспечения большей достоверности результатов были приготовлены две серии сплавов. Особое внимание уделяли также исследованию микроструктуры никеля Ренея и сравнению различных характеристик катализаторов из  $Ni_2Al_3$  и  $NiAl_3$ .

*Постановка задачи.* Целью работы является детальное исследование структуры  $Ni-Al$  катализаторов и определение оптимального фазового состава для повышения их эффективности при легировании добавками переходных или непереходных металлов.

*Методика проведения исследований.* В качестве исходных компонентов использовали чистые порошки никеля и алюминия крупностью 100...150 мкм. Схема приготовления шихты предусматривала дозировку, смешивание, заполнение формы, прессование, термическую обработку и выщелачивание. Усилие прессования изменяли в пределах 2,5...5,0 т. Инициирование смеси осуществляли при помощи вольфрамовой спирали. Процесс вели в атмосфере воздуха.

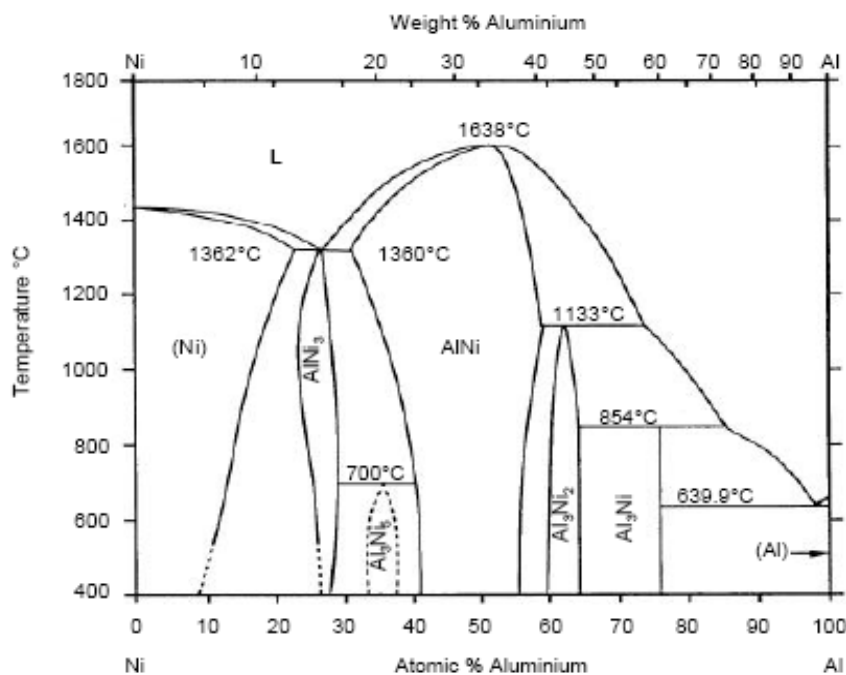


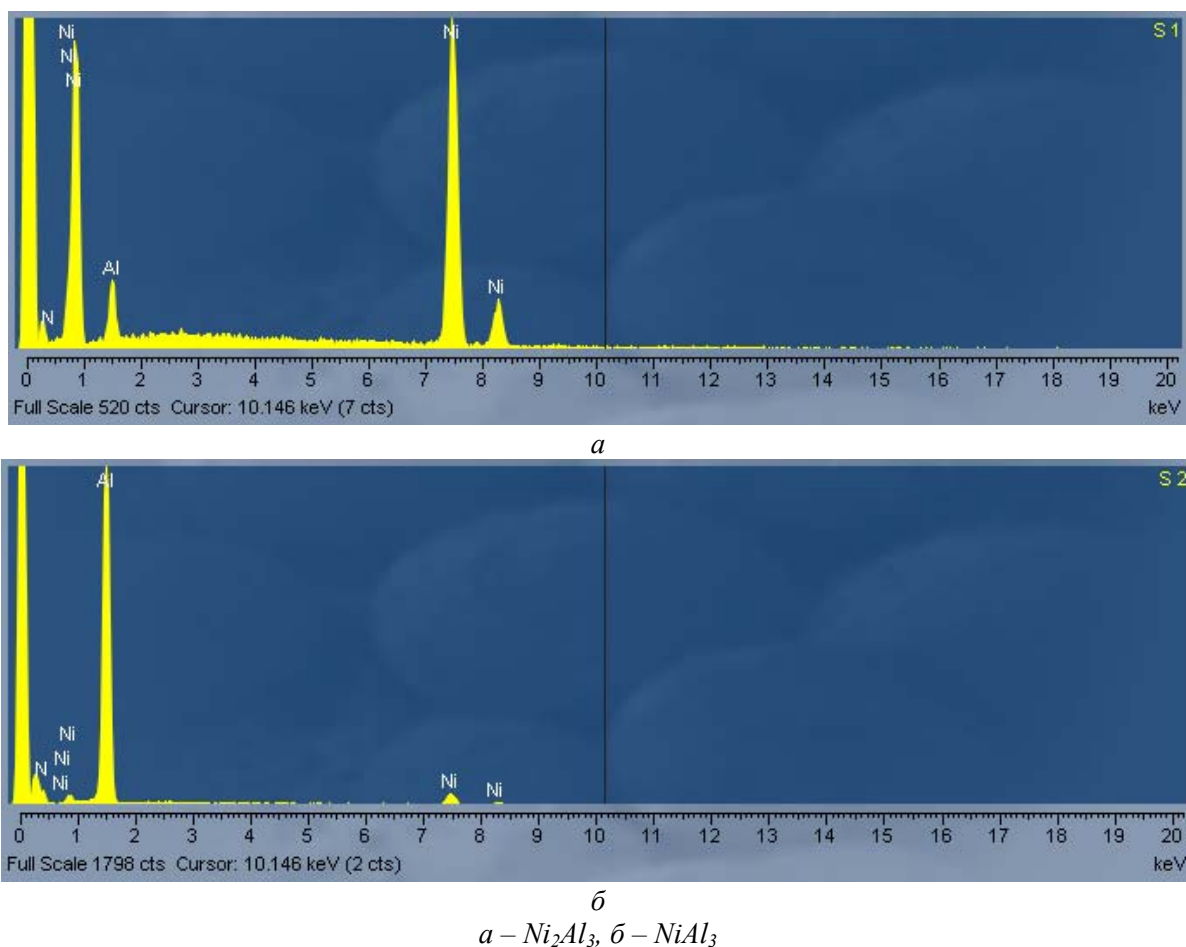
Рисунок 1 – Диаграмма состояния системы  $Ni-Al$

Микроструктуру полученных катализаторов исследовали на световом микроскопе «Neophot-21» и растровом электронном микроскопе «РЭМ-100», анализ фазового состава осуществляли на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3, микротвердость определяли на приборе ПМТ-3.

*Основная часть исследований.* Рентгенографические исследования, проведенные в широкой области составов  $Ni-Al$  сплавов, показали (рис. 2), что во всех случаях, когда на дифрактограммах катализаторов видны линии ГЦК-никеля, а их положение и интенсивность позволяют определить период решетки, последний составляет 3,52...3,53 Å, то есть близок к характерному для массивного никеля. Эти результаты доказывают ошибочность выводов ряда авторов о наличии у продукта выщелачива-

ния  $NiAl_3$  ГЦК-решетки с  $a = 3,54...3,55 \text{ \AA}$  и о сжатии ее до  $3,48 \text{ \AA}$  у катализатора из  $Ni_2Al_3$ .

При переходе от двухфазной области к однофазной решетка  $Ni_2Al_3$  становится менее искаженной, а значения ее параметров и отношения  $c/a$  – близкими к литературным данным и практически постоянными во всей области гомогенности. Увеличение концентрации никеля в этой области оказывает значительное влияние на степень выщелачивания сплавов. Так, если при выщелачивании образцов, в решетке которых атомы никеля частично замещены алюминием, в составе катализаторов обнаруживается ГЦК-никель, то в образцах, отвечающих стехиометрическому составу  $Ni_2Al_3$ , происходит лишь искажение скелета основной фазы. Это, в свою очередь, не может не отразиться на величине поверхности и характере пористой структуры образующихся катализаторов.



**Рисунок 2** – Дифрактограммы катализаторов в системе Ni-Al:

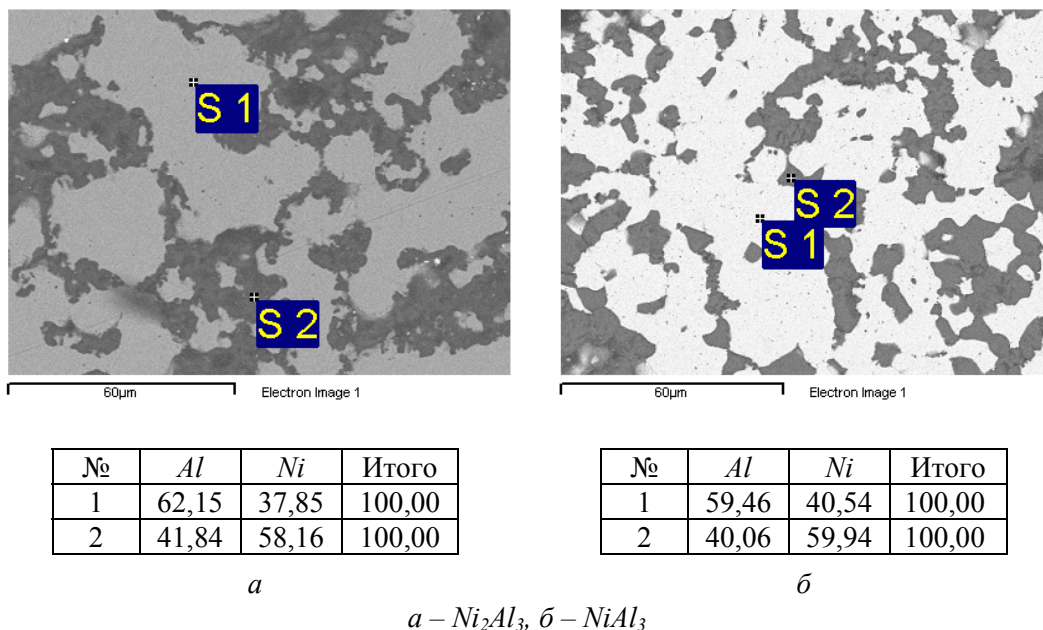
Интересно отметить, что удельные поверхности катализаторов из чистых алюминидов никеля одинаковы ( $65,5 \text{ м}^2/\text{г}$  у никеля  $NiAl_3$  и  $62,8 \text{ м}^2/\text{г}$  – в среднем для катализаторов из сплавов, лежащих вблизи стехиометрического состава  $Ni_2Al_3$ ), а для большинства выщелоченных двухфазных сплавов почти в 1,5 раза выше (рис. 3). Известно, что в двухфазном сплаве соединение  $Ni_2Al_3$  (рис. 3,а) выщелачивается глубже, чем в искусственной смеси его с  $NiAl_3$  (рис. 3,б) или в однофазной области. Происходит это вследствие локального повышения температуры реакции за счет разрушения зерен  $NiAl_3$ , и, возможно, образования гальванических пар  $NiAl_3$ - $Ni_2Al_3$ . Определенное влияние будет также оказывать измельчение зерен фазы  $Ni_2Al_3$  по сравнению с моно-

литом и увеличение поверхности контакта его со щелочью.

В то же время эти факторы совершенно несущественны при выщелачивании  $NiAl_3$  из-за значительно большей скорости коррозии в растворах щелочей. Величина удельной поверхности продукта выщелачивания близка к характерной для катализатора из  $Ni - 75\% Al$  сплава, тогда как размеры зерен исходной фазы больше почти в двадцать раз. Далее, если считать, что общая поверхность катализаторов, приготовленных из многофазных сплавов, аддитивно складывается из поверхностей продуктов разрушения каждой из фаз, то будет справедлива следующая формула:

$$S_{БЭТ} = C_{\varepsilon} \cdot S_{\varepsilon} + C_{\delta} \cdot S_{\delta} , \quad (1)$$

где  $S_{БЭТ}$  – удельная поверхность катализаторов;  $S_{\varepsilon}, S_{\delta}$  – удельные поверхности продуктов разрушения фаз  $NiAl_3$  и  $Ni_2Al_3$ , соответственно;  $C_{\varepsilon}, C_{\delta}$  – концентрации фаз  $NiAl_3$  и  $Ni_2Al_3$  соответственно.



а –  $Ni_2Al_3$ , б –  $NiAl_3$

**Рисунок 3** – Микроструктуры и состав структурных составляющих  $Ni-Al$  катализаторов:

Если полагать, что  $S_{\varepsilon}$  соответствует удельной поверхности катализатора из  $NiAl_3$ , то при известных  $C_{\varepsilon}$  и  $C_{\delta}$  можно вычислить  $S_{\delta}$  – в двухфазном сплаве. Величины  $S_{\delta}$ , рассчитанные с помощью формулы (1), для образцов с 46,2; 49,8; 51,0% никеля, в первой серии оказались равными соответственно: 103; 104; 102  $m^2/g$ ; а во второй: для образцов с 52,7; 54,9; 55,2% никеля – 99; 105; 101  $m^2/g$ , что в 1,5...2,0 раза превышает свойственную продукту выщелачивания сплава  $Ni_2Al_3$  стехиометрического состава. Далее, если поверхность этого образца, содержащего 59,3% никеля, отнести к количеству выщелоченного алюминиды, то она будет составлять 108  $m^2/g$ . Отсюда следует, что поверхность полностью разрушенного  $Ni_2Al_3$  превышает 100  $m^2/g$ . Таким образом, возрастание удельной поверхности катализаторов при переходе от однофазных сплавов к двухфазным происходит за счет вклада продукта выщелачивания  $Ni_2Al_3$ . Однако этот рост поверхности происходит, в основном, за счет образования узких пор, недоступных для молекул реагирующих веществ, и соотношение  $u_{\varepsilon}/u_{\delta}$  ( $u_{\varepsilon}$  и  $u_{\delta}$  – вклады в активность продуктов выщелачивания  $\varepsilon$ - и  $\delta$ -фаз соответственно) продолжает оставаться высоким.

Если допустить, что каждая фазовая составляющая вносит свой вклад в суммарную активность катализатора, то последняя будет выражаться уравнением вида:

$$K = K_{\varepsilon} \cdot C_{\varepsilon} + K_{\delta} \cdot C_{\delta} , \quad (2)$$

где  $K$  – удельная активность катализатора;  $K_{\varepsilon}$ ,  $K_{\delta}$  – вклад в активность продуктов выщелачивания  $\varepsilon$ - и  $\delta$ -фаз соответственно.

Тогда при  $C_{\varepsilon} \geq C_{\delta}$  вкладом  $\delta$ -фазы в общую активность катализаторов можно пренебречь.

Низкая активность катализатора из  $Ni_2Al_3$  обусловлена, в первую очередь, невысокой степенью выщелачивания указанного алюминиды. Однако даже если отнести всю активность только к разрушенной части сплава, то и в таком случае катализатор на основе этого алюминиды будет гораздо менее активен, чем приготовленный из  $NiAl_3$ . Так, при 100%-ном выщелачивании катализатор из сплава, отвечающего стехиометрическому составу  $Ni_2Al_3$ , будет иметь удельную активность в 1,8...3,4 раза ниже, чем у продукта выщелачивания  $NiAl_3$ . Сопоставление структур этих катализаторов показывает, что размеры блоков и период кристаллической решетки ГЦК-никеля – их активной фазы – практически одинаковы. Основные различия обнаруживаются лишь в характере пористой структуры, а именно: катализатор из  $Ni_2Al_3$  характеризуется гораздо более низкими значениями пористости, среднего радиуса пор и присутствием значительного количества микропор.

#### *Выводы*

1. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что основные характеристики  $Ni-Al$  катализаторов определяются главным образом фазовым составом и микроструктурой исходных сплавов.

2. При достаточно полном выщелачивании алюминидов никеля всегда образуется ГЦК-никель с периодом кристаллической решетки, характерным для массивного никеля.

3. Активность полученных катализаторов изменяется антибатно концентрации никеля в  $Ni-Al$  сплаве. Продукт выщелачивания  $NiAl_3$ , в зависимости от исследуемой реакции, в 3...15 раз активнее катализатора из  $Ni_2Al_3$ .

### **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. *Попова Н. М.* Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств / Н. М. Попова. – М.: Химия, 1991. – 176 с.
2. *Григорян Э. А.* Катализаторы XXI века / Э. А. Григорян, А. Г. Мержанов // Наука – производству. – 1998. – № 3 (5). – С. 30-41.
3. *Серета Б. П.* Металознавство та термічна обробка чорних та кольорових металів: [підручник для студ. вищ. навч. закл.] / Б. П. Серета. – Запоріжжя: ЗДІА, 2008. – 302 с.
4. *Фасман А. Б.* Структура и физико-химические свойства скелетных катализаторов / А. Б. Фасман, Д. В. Сокольский. – Алма-Ата: АН КазССР, 1968. – 76 с.
5. *Серета Б. П.* Теорія будови рідкого, кристалічного та аморфного стану речовини: [навчальний посіб. для студ. вищ. навч. закл.] / Б. П. Серета. – Запоріжжя: ЗДІА, 2008. – 238 с.

Стаття надійшла до редакції 02.07.2009 р.  
Рецензент – проф. В.П. Грицай