

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ И ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЯХ НА НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ В ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЯХ

Н.Н. Грызунова^{1*}, А.А. Викарчук¹, М.Р. Шафеев¹, А.Е. Романов^{1,2,3,4}

¹Тольяттинский государственный университет, ул. Белорусская, 14, 445667, Тольятти, Россия

²Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, ул. Политехническая, 26, 194021,
Санкт-Петербург, Россия

³Национальный исследовательский университет ИТМО, Кронверский пр., 49, 197101,
Санкт-Петербург, Россия

⁴Institute of Physics, University of Tartu, Ravila, 14c, 50411, Tartu, Estonia

*e-mail:gryzunova-natalja@yandex.ru

Аннотация. Работа посвящена проблеме создания никельсодержащих цельнометаллических катализаторов с развитой поверхностью. Показано, что при использовании определенных технологических приемов можно создать развитую поверхность у металлического носителя и никельсодержащего покрытия, а также формировать особый фазовый состав покрытия, включая получение оксидов железа, хрома и никеля.

1. Введение

В настоящее время большое распространение получили катализаторы, где в качестве активного элемента используется никель. Никелевые катализаторы используются в основном в химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности, например, для получения синтез-газа из природного или попутного нефтяного газа. Рабочая температура процессов конверсии углеводородов на никельсодержащих катализаторах доходит до 1000°C [1, 2], что может приводить к деградации катализаторов при их перегреве.

Одной из основных характеристик любого катализатора является его катализическая активность. Для увеличения катализической активности никеля применяют разные варианты модификации никелевых поверхностей: легирование другими элементами, создание развитой (грубой или пористой) поверхности, создание композиционных материалов на основе никеля [3, 4].

Катализаторы, как правило, изготавливают путем смешения катализического вещества с носителем или нанесением активного вещества на пористые керамические носители, например, на пористый оксид алюминия. Такие катализаторы имеют ряд достоинств, но также один существенный недостаток – они обладают слабой теплопроводностью. В связи с этим, создание и исследование никелевых катализаторов на металлических носителях весьма актуально. Кроме того, для цельнометаллических катализаторов очень важно иметь развитую поверхность, т.е. искать пути увеличения их удельной поверхности.

Развитую поверхность металлического носителя и катализаторов можно формировать различными способами. Известен, например, способ создания развитой

поверхности никелевых волокон [5], который заключается в синтезе никелевых волокон в водном растворе в присутствии поверхностно-активного вещества и неоднородного магнитного поля. В работах [6, 7] описаны способы создания развитой поверхности электроосажденной меди в виде вискерных наноструктур путем термообработки в кислородсодержащих средах. Можно ожидать, что термообработка никелевых покрытий также поможет увеличить их удельную поверхность.

Данное исследование посвящено проблеме создания никельсодержащих цельнометаллических катализаторов с развитой поверхностью. Целью работы являлось создание путем отжига в воздушной среде развитой поверхности у сетчатого носителя из нержавеющей стали и у покрытия из электроосажденного никеля нанесенного на него.

2. Методика эксперимента

Эксперименты проводились в несколько этапов. На первом этапе исследовался сам носитель, который представлял собой сетку нержавеющей стали, изучалось изменение морфологии поверхности сетки при отжиге на воздухе. На втором этапе на сетку в процессе электроосаждения наносились слои никеля разной толщины. Затем для получения развитой поверхности проводился отжиг электроосажденного на сетку никеля при фиксированных параметрах: температуре, скорости нагрева, времени выдержки образца при данной температуре. На последнем этапе создания цельнометаллических катализаторов, на носитель методом соосаждения или электроосаждения наносили наночастицы активного металла.

Для того чтобы увеличить удельную поверхность исходной металлической сетки, ее подвергли отжигу на воздухе в течение 2 часов при 1000 °С. Режимы отжига подбирались таким образом, чтобы в процессе эксплуатации катализатора при высоких температурах его структурные параметры оставались неизменными.

Электроосаждение никеля осуществлялось в электролите Уоттса в гальванистическом режиме. Для электроосаждения использовался потенциостат Р-150J фирмы Elins и стандартная двухэлектродная ячейка. В качестве анода использовалась никелевая пластина, катод размером 1x1 см – сетка из нержавеющей стали 12Х18Н10 (AISI 304) с диаметром проволоки 30±3 мкм и размером ячейки 40±4 мкм.

Электроосаждение никеля проводилось при плотности тока 1 мА/см² в течение 1 часа или 5 часов. Время осаждения было выбрано так, чтобы толщина покрытия отличалась примерно в 3 раза. При времени осаждения в течение 1 часа толщина никелевого покрытия составила 2-3 мкм, а в течение 5 часов – 6-7 мкм.

Затем проводился отжиг металлических сеток с электроосажденным на них никелем при 1000 °С в течение 2 часов, после чего образцы вынимались из печи и остывали на воздухе. Термообработка осуществлялась в печи СНОЛ 12-В в воздушной среде.

Рентгеноспектральный анализ (РСА) проводился на оборудовании TEAMEDS фирмы EDAX. Морфология поверхности образцов исследовалась на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Zeiss Sigma HD. Рентгенофазовый анализ проводился на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-7000.

3. Результаты и их обсуждение

На рисунке 1 представлены микрофотографии волокон сетки из стали без никелевого покрытия до термообработки (Рис 1а) и после термообработки (Рис. 1б-в). На микрофотографиях видно, что после отжига поверхность сетки приобрела губчатый

характер и стала пористой, при этом размеры пор, ячеек варьируются от 200 нм до 1 мкм (Рис. 1б, в).

Анализ химического состава поверхности сетки (Рис. 1г) после отжига показал, что она состоит в основном из оксида железа. Материалы подобного рода можно использовать в качестве цельнометаллических катализаторов при производстве аммиака, для дегидрирования олефиновых, алкилпиридиновых и алкилароматических углеводородов и др. [8]. Оксиды железа имеют большое практическое значение и используются для производства красящих пигментов и получения ферритов.

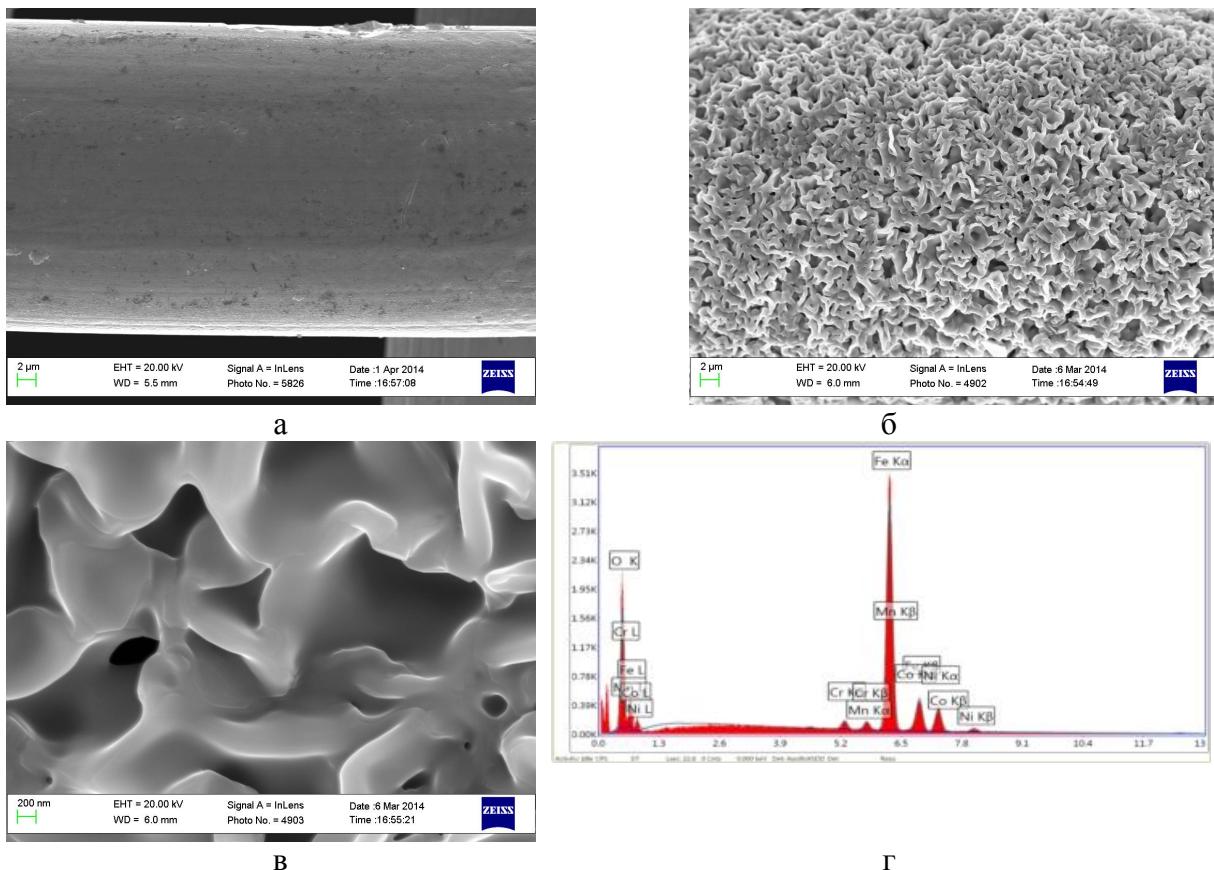


Рис. 1. СЭМ изображение участков сетки из нержавеющей стали 12Х18Н10:
(а) для исходной сетки;

(б, в) после термообработки сетчатого носителя;
(г) РСА поверхности сетки после термообработки.

Следующая часть работы была посвящена исследованию никелевых покрытий на сетке из нержавеющей стали. На рисунках 2а, в показана морфология поверхности электроосажденного никеля на сетке для разных толщин покрытия.

Из электронно-микроскопических снимков видно, что с увеличением толщины никелевого покрытия увеличивается его шероховатость, за счет увеличения размера кристаллов в покрытии. СЭМ изображения поверхности показали, что размеры кристаллов никеля при толщине покрытия 2-3 мкм составляют от 50 до 200 нм, а при толщине покрытия 6-7 мкм от 100 до 500 нм.

Рентгенофазовый анализ показал, что при толщине покрытия 2-3 мкм на дифрактограмме присутствует никель и фазы входящие в состав самого носителя (AISI304) (Рис. 2б), а при толщине покрытия 6-7 мкм регистрируется только никель (Рис. 2г). Этот факт обусловлен глубиной проникновения рентгеновского излучения дифрактометра Shimadzu XRD-7000.

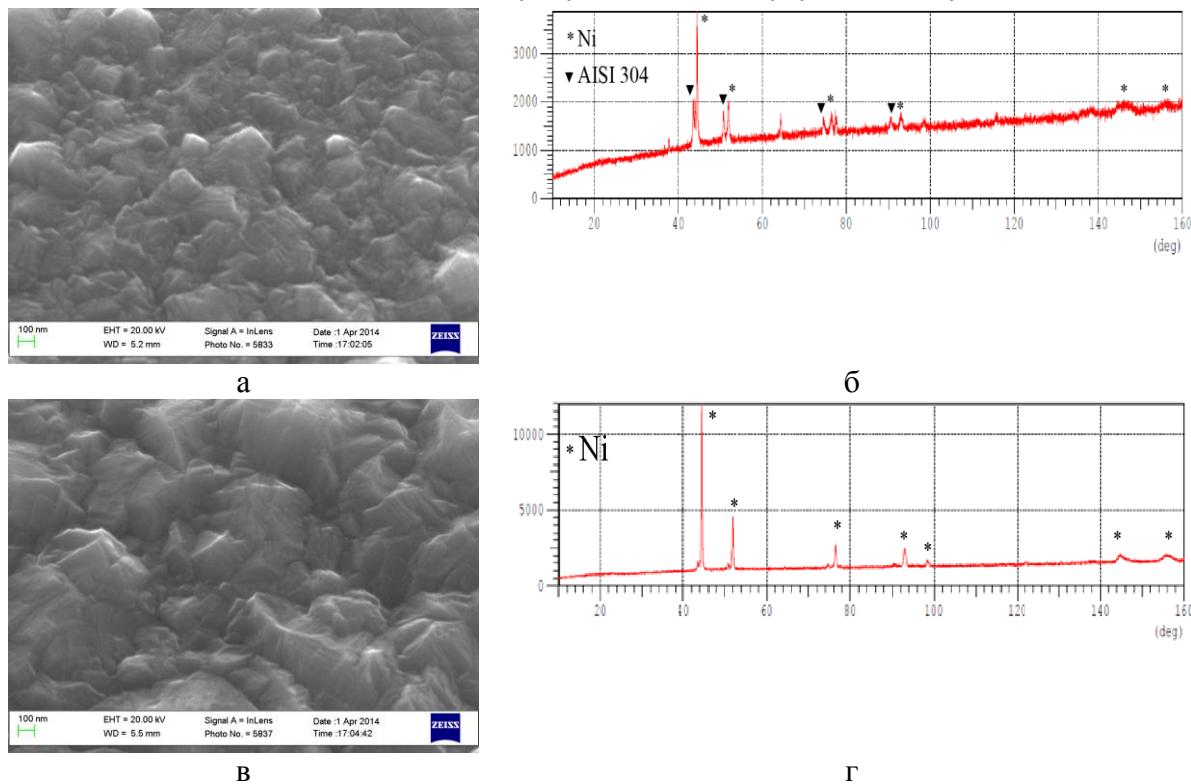


Рис. 2. СЭМ изображения морфологии поверхности (а, в) и рентгенограммы (б, г) никелевых покрытий различной толщины: (а, б) для покрытия толщиной 2-3 мкм; (в, г) для покрытия толщиной 6-7 мкм.

После отжига при 1000 °C поверхность сетки с тонким (2-3 мкм) никелевым покрытием претерпела значительные изменения – на ранее гладкой поверхности повсеместно появились кристаллы с четкой огранкой (Рис. 3а, б), а поверхность стала относительно развитой.

Линейный и локальный рентгеноспектральный анализ покрытия (Рис. 3а, в) и отдельных кристаллов в покрытии позволяет утверждать, что поверхность покрытия состоит в основном из оксида хрома, что оказывается весьма примечательным фактом. Рентгеноспектральный анализ поверхности никеля в электронном микроскопе не обнаружил (Рис. 3а), однако рентгенофазовый анализ, проведенный на дифрактометре, показал в покрытии присутствие фаз самого носителя, оксидов никеля и оксидов хрома (Рис. 3г).

Предположительно, в процессе отжига происходили процессы термического окисления поверхности и диффузии: никель диффундировал в глубину покрытия, а хром, входящий в составсетчатого носителя диффундировал на поверхность, где и формировались кристаллы оксида хрома (Рис. 3б). Эксперименты показали, что за счет такой технологической обработки, которая обеспечивает встречную диффузию атомов хрома и никеля на определенное расстояние [9], оказывается возможным одновременно формировать развитую поверхность покрытий и обеспечивать их особый фазовый состав.

Данное наблюдение подтверждается также экспериментом с более толстым никелевым покрытием (6-7 мкм), отожженным в тех же условиях. В этом последнем случае кристаллы оксида хрома с огранкой на поверхности покрытия не появляются, нообразуется сплошное покрытие, состоящее из сферических зерен оксида никеля размером до 1 мкм (Рис. 4а, в). В этом случае диффузионный путь атомов хрома оказался меньше толщины никелевого покрытия.

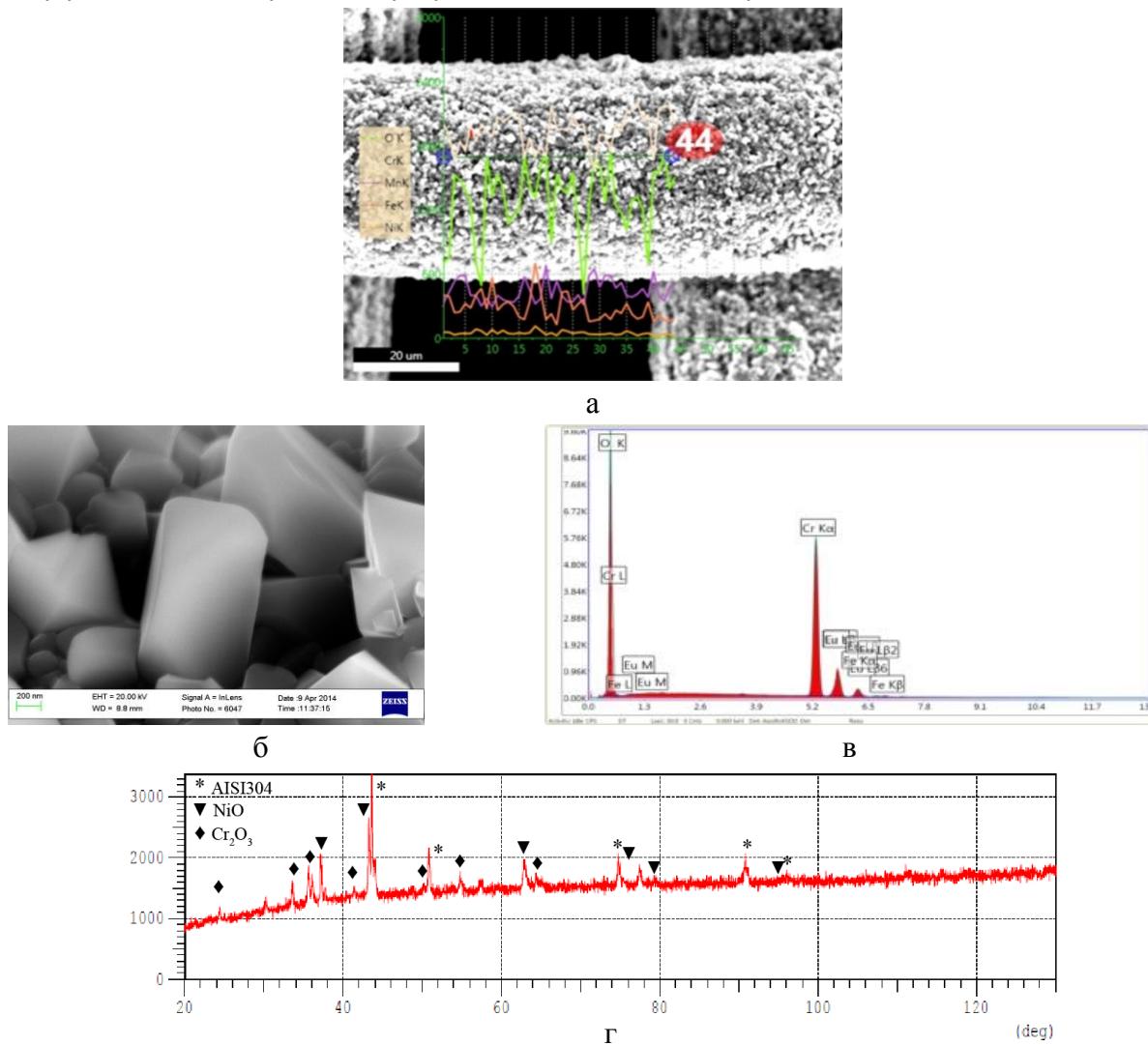


Рис. 3. Результаты исследования электроосажденного на сетчатый носитель никелевого покрытия толщиной 2-3 мкм после термообработки на воздухе.

(а) СЭМ изображение покрытия с наложенными данными рентгеноспектрального анализа; (б) СЭМ изображение отдельных кристаллов в покрытии; (в) рентгеноспектральный анализ кристалла; (г) дифрактограмма.

Локальный рентгеноспектральный анализ поверхности покрытия на сетке после отжига показал (Рис. 4б), что поверхность состоит преимущественно из никеля и кислорода, их соотношение позволяет предположить об образовании зерен оксида никеля (Рис. 4а). Рентгенофазовый анализ также показал отсутствие оксида хрома в покрытии (Рис. 4в).

Известно, что оксид хрома является катализатором для многих реакций, в частности для катализитического окисления аммиака или этилового спирта. Хромсодержащие композиции могут применяться для переработки углеводородов и/или галогенированных углеводородов.

Таким образом, на поверхности сетки из нержавеющей стали можно создавать покрытие из оксида железа, оксида никеля, оксида хрома и их смеси, что является важным для создания катализаторов определенного химического состава, при этом удельная поверхность цельнометаллического катализатора увеличивается на 1-2 порядка. Кроме этого, имеется возможность путем электроосаждения или соосаждения наносить на созданную развитую поверхность другие активные металлы.

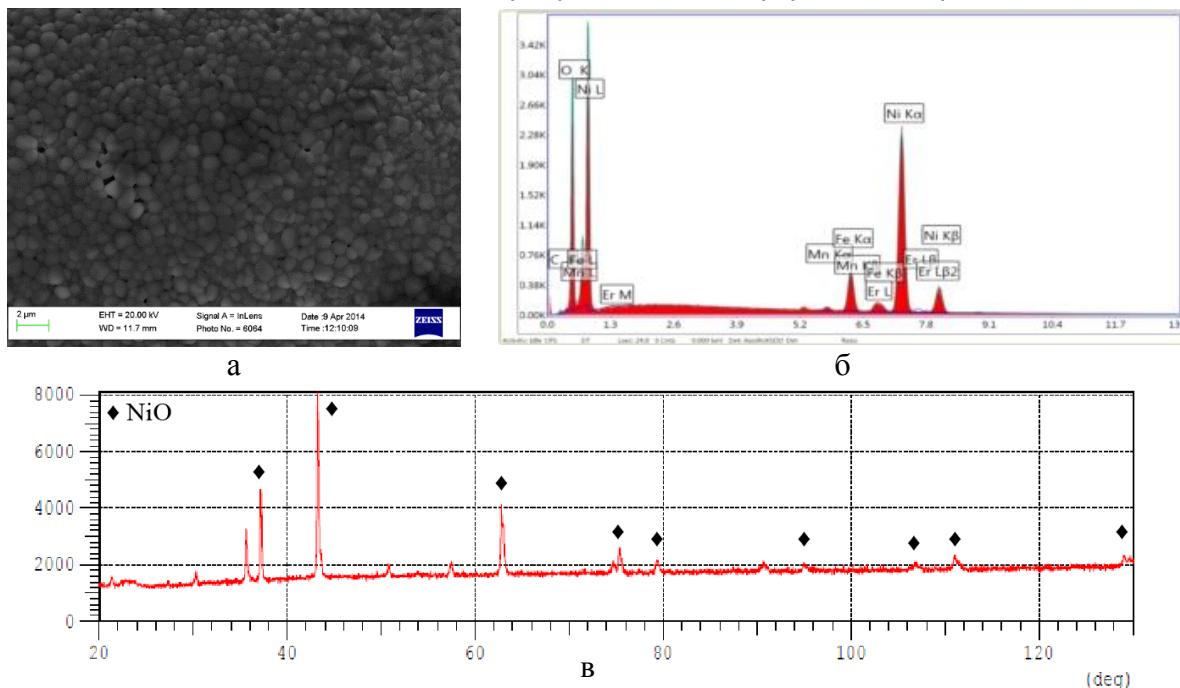


Рис. 4. Результаты исследования никелевого покрытия толщиной 6-7 мкм после термообработки на воздухе.

(а) СЭМ изображение; (б) рентгеноспектральный анализ участка покрытия;
(в) рентгенофазовый анализ.

4. Заключение

На основе проведенных экспериментов можно заключить следующее:

- после отжига при температуре 1000 °C на поверхности сетки из нержавеющей стали 12Х18Н10 формируется слой оксида железа, имеющий губчатую, пористую структуру с диаметром пор от 200 нм до 1 мкм;
- при нанесении никелевого покрытия толщиной 2-3 мкм на эту же сетку и последующего отжига при таких же условиях на поверхности носителя с никелевым покрытием формируется слой, состоящий в основном из кристаллов оксида хрома;
- при нанесении более толстых никелевых покрытий (6-7 мкм) хром, при тех же условиях нанесение и на поверхность не выходит, никель окисляется до оксида;

Таким образом, термообработка и нанесение тонких никелевых покрытий на стальной нержавеющий носитель позволяет варьировать фазовый состав (получая оксиды железа, хрома или никеля) и существенно менять морфологию поверхности цельнометаллических катализаторов, увеличивая при этом их удельную поверхность на 1-2 порядка.

Работа выполнена при поддержке гранта Министерства образования и науки Российской Федерации, постановление № 220, в ФГБОУ ВПО "Тольяттинский государственный университет", договор № 14.В25.31.0011, а также программы развития МНЛ Университета ИТМО.

Литература

- [1] В.В. Веселов, *Кинетика и катализаторы конверсии углеводородов* (Изд. «Наукова Думка», Киев, 1984).
- [2] J. Sehesteda, J.A.P. Geltena // *Journal of Catalysis* **223** (2004) 432.
- [3] J. Panek, A. Budniok // *Surface & Coatings Technology* **201** (2007) 6478.

- [4] A. Serek, A. Budniok // *Journal of Alloys and Compounds* **352** (2003) 290.
- [5] М.В. Морозов, А.Х. Гильмутдинов // *Патент 2475896, Российская Федерация*.
- [6] А.А. Викарчук // *Вектор науки ТГУ* **1** (2009) 7.
- [7] А.А. Викарчук, Е.Ю. Власенкова, Н.Н. Грызунова // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук* **6** (2008) 44.
- [8] А.А. Викарчук, А.Е. Романов // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения* **11(1)** (2014) 87.
- [9] М.А. Криштал, С.Г. Прасолов // *Физика металлов и металловедение* **10** (1991) 127.

MORPHOLOGICAL AND PHASE TRANSFORMATIONS IN NICKEL COATINGS ON STAINLESS STEEL IN TEMPERATURE FIELDS

N.N. Gryzunova^{1*}, A.A. Vikarchuk¹, M.R. Shafeev¹, A.E. Romanov^{1,2,3,4}

¹Togliatti State University, Belorusskaya st., 14, 445667, Togliatti, Russia

²Ioffe Physical Technical Institute, RAS, Polytechnicheskaya st., 26, 194021, St. Petersburg, Russia

³ITMO University, Kronverskiy pr., 49, 197101, St. Petersburg, Russia

⁴Institute of Physics, University of Tartu, Ravila, 14c, 50411, Tartu, Estonia

*e-mail:gryzunova-natalja@yandex.ru

Abstract. The work is devoted to the development of nickel containing all metal catalysts with high surface area. We show that the use of certain technological methods allows fabricating large surface area metal net carriers and nickel containing coatings with special phase compositions including iron, chromium and nickel oxides.

Acknowledgements

This work was supported by Russian Ministry of Education and Science (program № 220, grant 14. B25.31.0011) and IRL development program at ITMO University.

References

- [1] V.V. Veselov, *Kinetics and catalysts for hydrocarbon conversion* (Sci. Dymka, Kiev, 1984) (in Russian).
- [2] J. Sehesteda, J.A.P. Geltena // *Journal of Catalysis* **223** (2004) 432.
- [3] J. Panek, A. Budniok // *Surface & Coatings Technology* **201** (2007) 6478.
- [4] A. Serek, A. Budniok // *Journal of Alloys and Compounds* **352** (2003) 290.
- [5] M.V. Morozov, A.H. Gilmutdinov // *RU Patent 2475896*.
- [6] А.А. Викарчук // *Вектор Науки ТГУ* **1** (2009) 7 (in Russian).
- [7] А.А. Викарчук, Е.Ю. Власенкова, Н.Н. Грызунова// *Proceedings of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences* **6** (2008) 44 (in Russian).
- [8] А.А. Викарчук, А.Е. Романов // *Fundamental Problems of Modern Materials Science* **11(1)** (2014) 87 (in Russian).
- [9] М.А. Криштал, С.Г. Прасолов // *The Physics of Metals and Metallography* **10** (1991) 127 (in Russian).