

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.

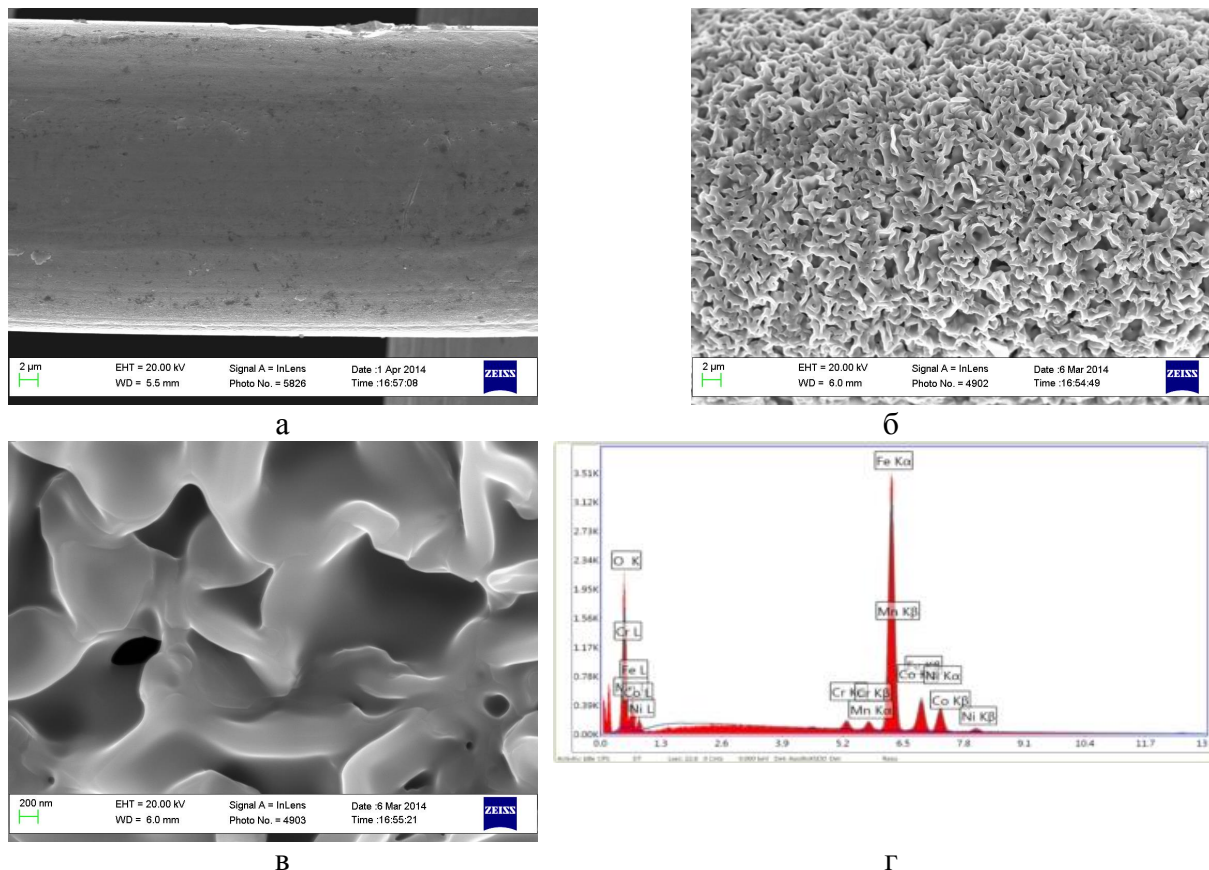


Рис. 1. СЭМ изображение участков сетки из нержавеющей стали 12X18H10:
 (а) для исходной сетки;
 (б, в) после термообработки сетчатого носителя;
 (г) РСА поверхности сетки после термообработки.

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.

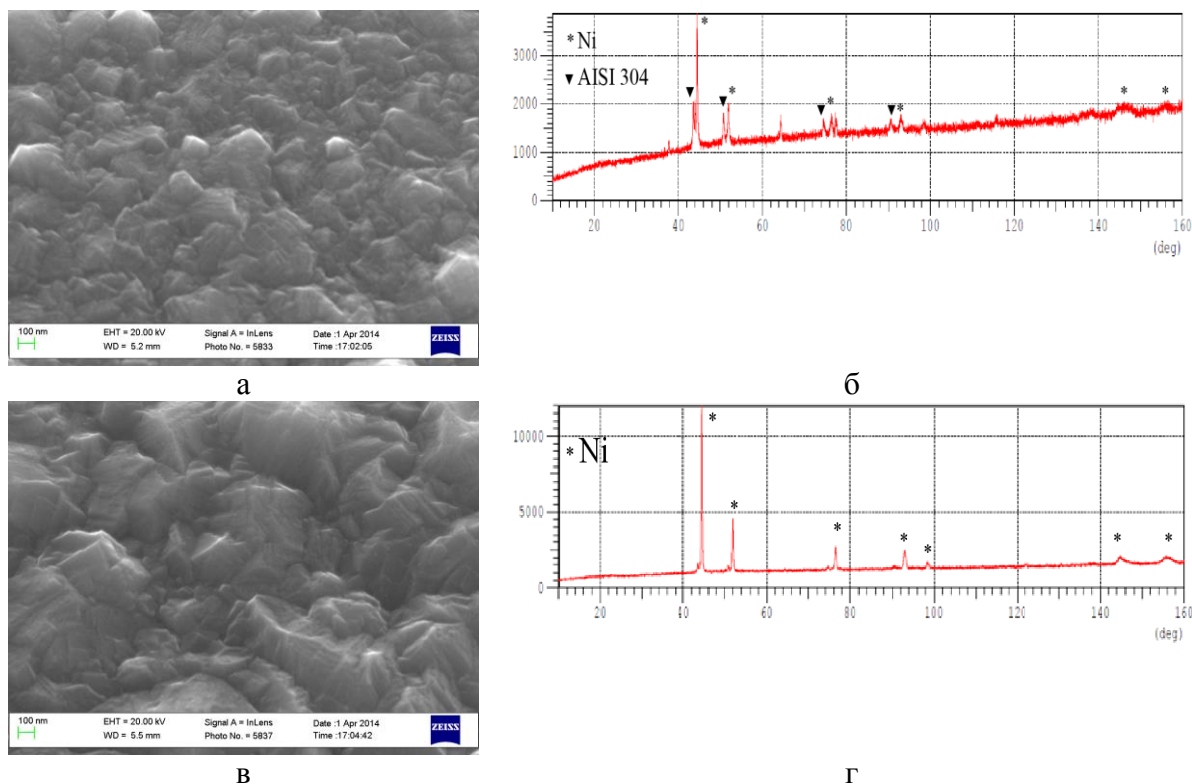


Рис. 2. СЭМ изображения морфологии поверхности (а, в) и рентгенограммы (б, г) никелевых покрытий различной толщины: (а, б) для покрытия толщиной 2-3 мкм; (в, г) для покрытия толщиной 6-7 мкм.

После отжига при 1000 °С 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 состав сетчатого 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, но образуется 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.

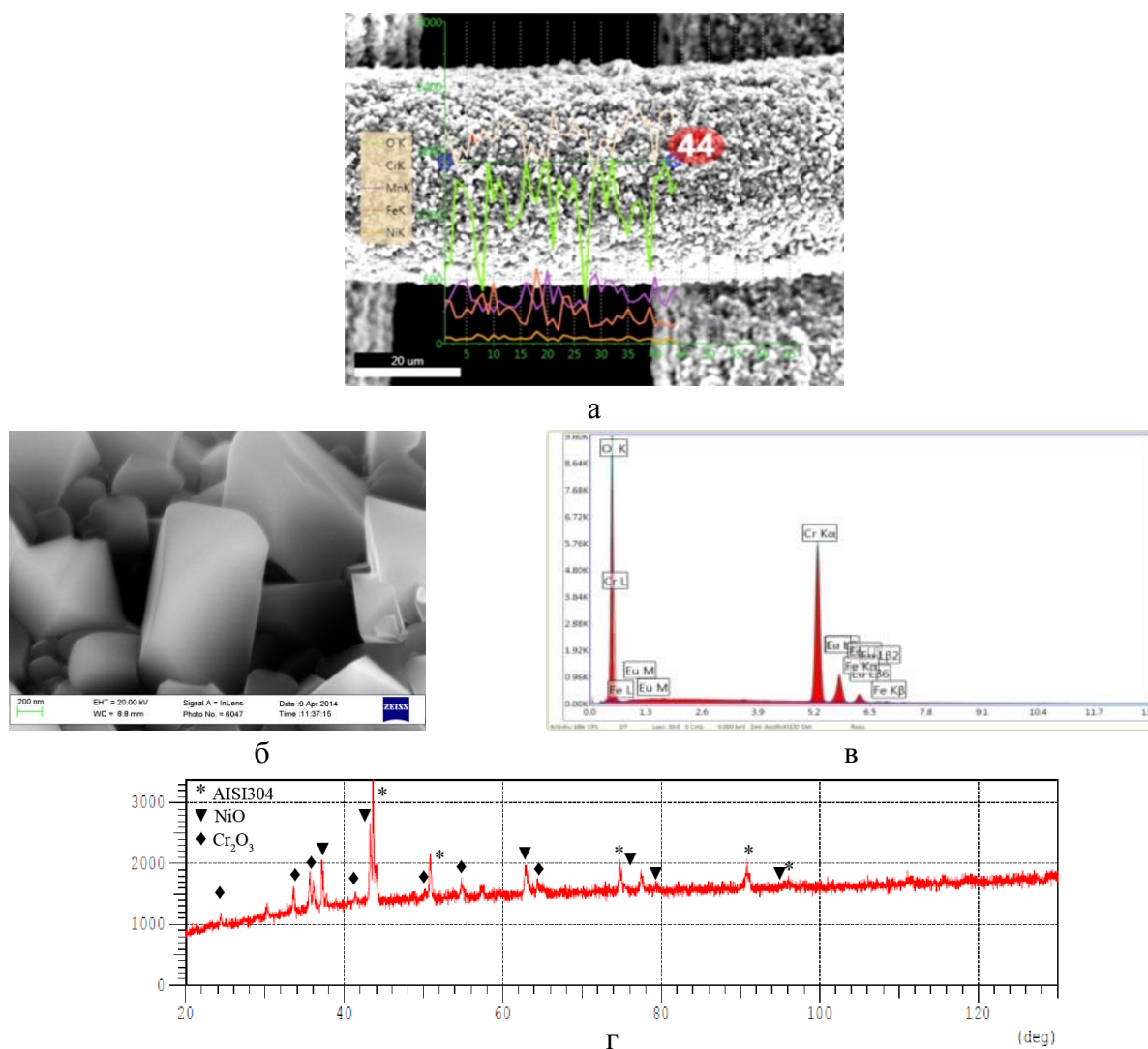


Рис. 3. Результаты исследования электроосажденного на сетчатый носитель никелевого покрытия толщиной 2-3 мкм после термообработки на воздухе.
 (а) СЭМ изображение покрытия с наложенными данными рентгеноспектрального анализа; (б) СЭМ изображение отдельных кристаллов в покрытии;
 (в) рентгеноспектральный 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 каталитического окисления аммиака или этилового спирта. Хромосодержащие 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.

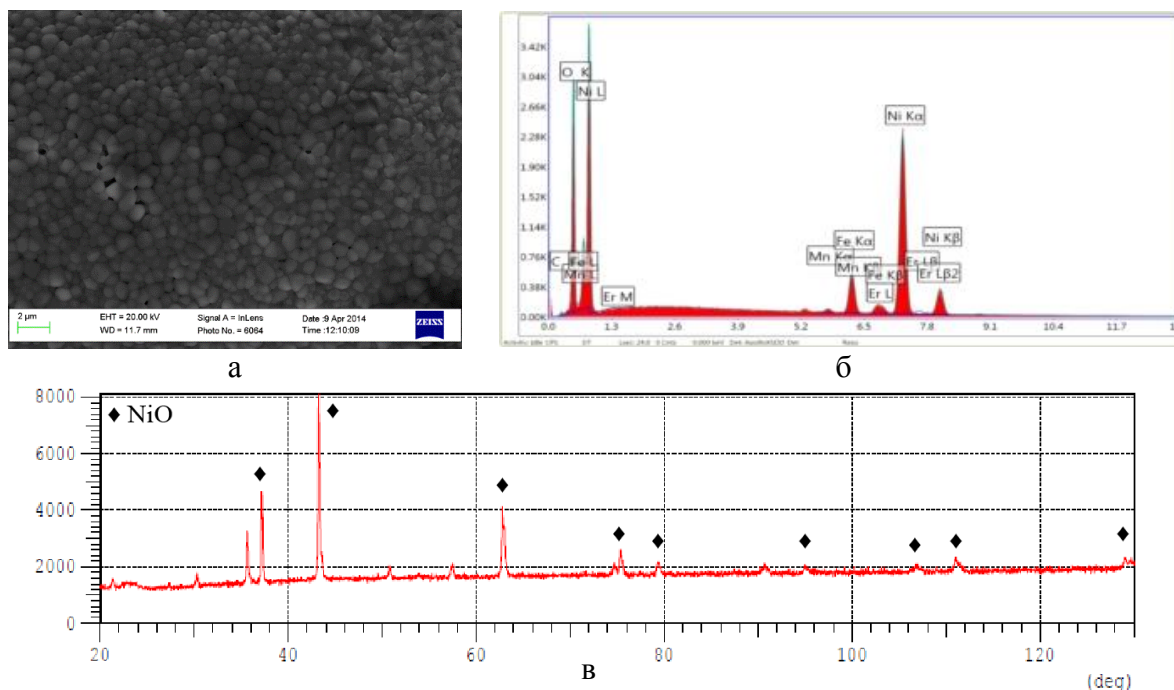


Рис. 4. Результаты исследования никелевого покрытия толщиной 6-7 мкм после термообработки на воздухе.
 (а) СЭМ изображение; (б) рентгеноспектральный анализ участка покрытия;
 (в) рентгенофазовый анализ.

4. Заключение

На основе проведенных экспериментов можно заключить следующее:

- после отжига при температуре 1000 °С 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 нержавеющей 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. Gilmudinov // *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).