

Различия в значениях КТЛР проявляются при температурах выше 30°C. Добавка УВ от 1 до 5 % масс приводит к равномерному повышению КТЛР вдоль направления прессования. Наполнение выше 5% масс не приводит к изменению КТЛР.

Однако, для образцов, вырезанных перпендикулярно направлению прессования (вдоль радиуса цилиндра), наблюдается снижение КТЛР при увеличении содержания УВ.

Предположительно, это связано с ориентированием УВ вдоль радиуса при прессовании образцов. Вследствие действия приложенной нагрузки вдоль оси цилиндра, часть УВ, расположенных, в композите изначально хаотично, выдавливаются в направлении перпендикулярном направлению прессования или ломаются.

Выводы.

Установлено, что при прессовании композита происходит предпочтительная ориентация УВ и, соответственно, проявляется анизотропия свойств вдоль и поперек направления прессования.

УДК 541.183.2

Н.М. Коцурова, аспирант
(ИК СО РАН, г. Новосибирск)
А.Н. Саланов, к.х.н., с.н.с.
(ИК СО РАН, г. Новосибирск)

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ РАСТРОВОЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ КОРРОЗИИ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ ПЛАТИНЫ, ПАЛЛАДИЯ И РОДИЯ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

Высокотемпературное окисление аммиака кислородом воздуха на платиноидных сетках с преимущественным содержанием платины широко используют в промышленном производстве азотной кислоты. В настоящее время в основном применяются сетки, изготовленные из сплавов платиновых металлов, эффективно работающие в течение 4-12 месяцев [1]. В ходе этого процесса при высоких температурах и давлениях происходит глубокая структурная перестройка поверхностного слоя катализатора, характеризующаяся образованием фасеток, кристаллов и крупных агломератов, при этом наблюдаются унос платины и снижение активности катализатора [1, 2].

С целью выяснения механизма каталитической коррозии платиновых металлов, в том числе платиноидных сеток, инициированной каталитической реакцией окисления аммиака кислородом, было проведено детальное исследование микроструктуры поверхности поликристаллических образцов платины, палладия и родия, обработанных в реакционной среде ($\sim 10\% \text{NH}_3$ в воздухе).

В качестве модельного катализатора были использованы поликристаллические фольги Pt, Pd и Rh размером $10 \times 5 \times 0,04$ мм. Каталитический процесс окисления NH_3 кислородом проводили в лабораторном кварцевом реакторе проточного типа с внутренним диаметром 11,2 мм при скорости подачи реакционной смеси ($\sim 10\% \text{NH}_3$ в воздухе) 880–890 л/ч, температуре катализатора 1133 К и общем давлении 3,6 атм. Образцы фольги закреплялись в пакет с четырьмя платиноидными сетками, необходимыми для поддержания стандартных условий проведения процесса окисления NH_3 и помещались на место первой сетки, располагались исследуемой частью навстречу газовому потоку. Обработка проводилась в течение 1 и 10 ч. Микроструктурные превращения и морфологию поверхности исследуемых образцов изучали с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6460 LV (Jeol), пространственное разрешение которого составляет 3 нм, а интервал увеличений от 10 до 300000 крат. Микроскоп укомплектован рентгеновским энергодисперсионным спектрометром (ЭДС) INCA Energy-350 (Oxford Instruments, Англия), позволяющим определять химический состав поверхностного слоя катализатора. Для определения параметров решетки платиновой фольги применяли рентгеновский дифрактометр ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific) SARL с рентгеновским излучением $\text{CuK}\alpha$ ($h\nu = 8048,0$ эВ).

На рис. 1 (а, в, д, ж) приведены микроскопические изображения поверхности Pt(poly), обработанной в реакционной смеси ($\sim 10\% \text{NH}_3$ в воздухе) при $T = 1133$ К в течение 1 и 10 ч. В рентгенограммах для Pt(poly) зарегистрированы дифракционные пики, соответствующие кристаллографическим плоскостям (111), (200), (220), (311), (222) и (400). На рис. 1 (б, е) приведены величины интенсивностей этих пиков, рассчитанные из площадей пиков относительно наиболее интенсивного пика и данные химического анализа. Видно, что поверхность Pt(poly) представлена в основном зернами с поверхностной структурой граней (111) и (311).

После каталитической реакции окисления аммиака в течение 1 часа на платине происходит образование зернистой структуры с неглубокими бороздами шириной от 1 до 4 мкм и нечётко выраженнымными межзеренными границами (Рис. 1 а, в). Данные химического анализа

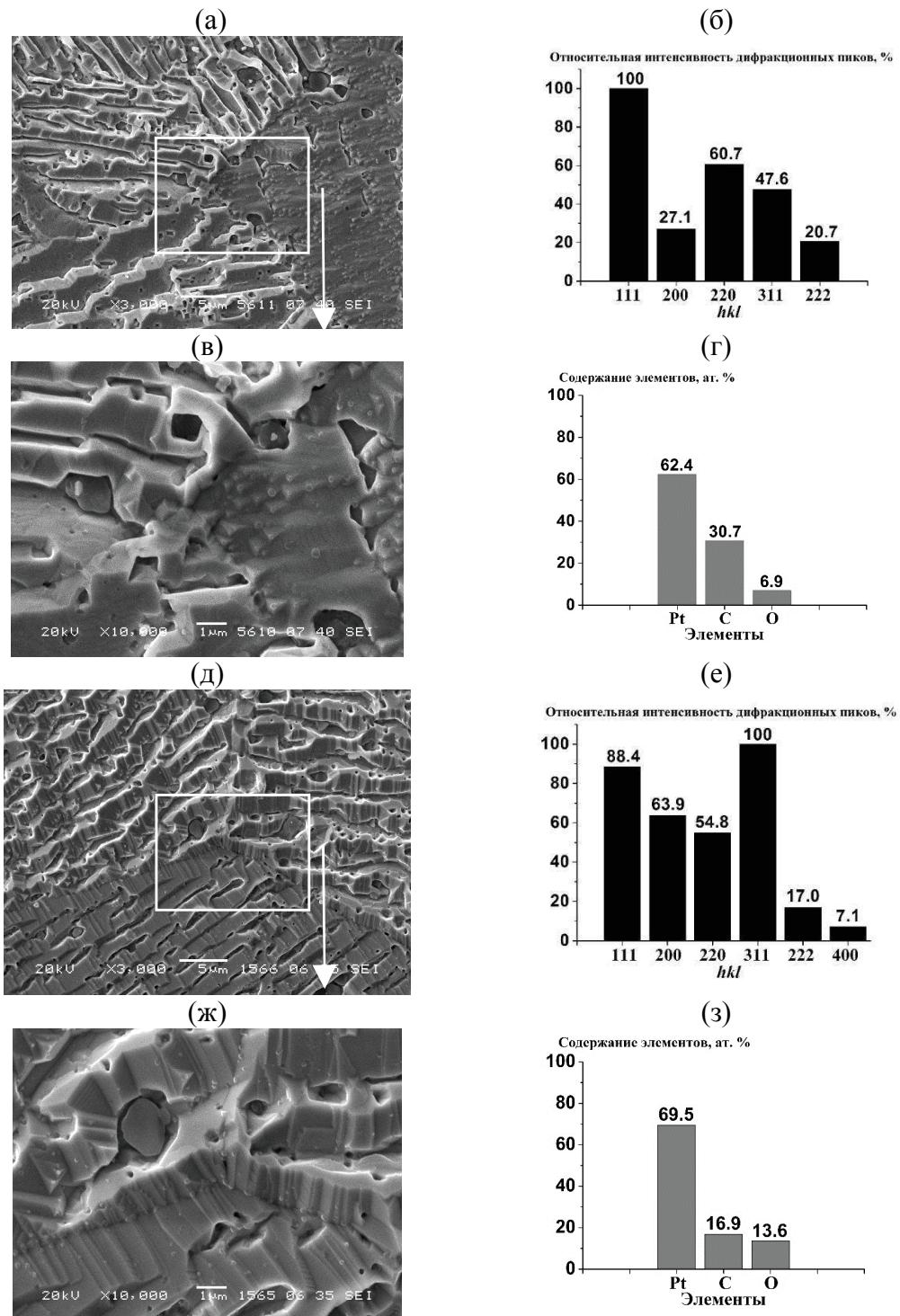


Рисунок 1. – Микрофотографии поверхности поликристаллической платины Pt(poly), полученные после каталитической реакции окисления NH₃ (~10%NH₃ в воздухе) при T = 1133 K в течение 1 (а, в) и 10 ч (д, ж) в режиме вторичных электронов (ВЭ). б, е – величины интенсивностей рентгеновских дифракционных пиков для различных кристаллографических плоскостей, г, з – химический состав по данным ЭДС для Pt(poly), после обработки в течение 1 и 10 ч, соответственно.

показали незначительное количество кислорода (~6-7 ат. %) и повышенное содержание углерода (~30-31 ат. %). Кислород не растворяется в решётке, а частично внедряется на дефектах и межзёренных границах. Взаимодействие молекул NH_3 с атомами кислорода, внедрёнными на дефектах, приводит к локальному повышению температуры в области дефектов, что ускоряет поверхностную диффузию атомов металла, приводящую к коррозии поверхностного слоя катализатора. После реакции каталитического окисления аммиака в течение 10 ч межзёренные границы выделяются более явно (Рис. 1 д, ж). Борозды на зёдрах расположаются параллельно и их размер составляет 1-2 мкм. Данные химического анализа показали снижение концентрации углерода до ~17 ат. % и повышение концентрации кислорода до ~14 ат. %. Таким образом, взаимодействие O_2 с платиной приводит к удалению поверхностных углеродных загрязнений и последующей диссоциативной хемосорбции кислорода на поверхности. Хорошо известно, что растворение кислорода в решётке Pt, с образованием оксидных фаз протекает существенно медленнее, чем на Pd и Rh. Кatalитическая реакция окисления NH_3 воздухом на Pt при $T \sim 1133$ К в течение 1 и 10-ти часов приводит к структурной перестройке поверхностного слоя фольги, связанной с формированием межзёренных границ и неглубоких параллельных борозд шириной 1-2 мкм, покрытых кристаллическими фасетками.

После протекания каталитической реакции окисления аммиака в течение 1 часа на палладии и родии поверхность этих металлов перестраивается. Поверхность палладия покрывается агломератами с волокнистой структурой, размер которых варьируется от 2 до 10 мкм. Волокна состоят из кристаллов палладия различного размера и формы. Данные химического анализа, полученные методом ЭДС показали различное содержание кислорода, больше кислорода зарегистрировано в области волокнистых агломератов (~40-50 %), что может быть связано с образованием оксидной фазы. На поверхности Rh наблюдаются светлые вытянутые области шириной около 1,5 мкм, которые представлены скоплениемnano- и микрокристаллов родия. Тёмные области состоят из кристаллов оксида родия (Rh_2O_3), сформировавшиеся в ходе окисления металла. Методом ЭДС были получены данные по химическому составу, которые показали большое содержание кислорода на этих областях (~51 ат. %).

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Lloyd L. Handbook of Industrial Catalysis. N.Y.: Springer, 2011. pp.513.
- 2 Satterfield C.N. Heterogeneous Catalysis in Practice. N.Y.: McGraw-Hill Co., 1980. pp. 416.