

Термографическое исследование особенностей поведения порошков Ni-P-C сплавов в различных газовых средах с точки зрения применения их в качестве катализаторов

Виноградов Виктор Владимирович - кандидат химических наук, с.н.с.

Акунова Динара Авылаевна – н.с.

Институт химии и фитотехнологии НАН КР (Кыргызстан, Бишкек)

Виноградов Николай Викторович - с.н.с.

Тузова Ольга Леонидовна – кандидат физико-математических наук, с.н.с.

Институт фундаментальных наук при КНУ им. Ж. Баласагына (Кыргызстан, Бишкек)

Аннотация. Исследована возможность использования каталитически активного порошкового аморфного сплава Ni-P-C с большим содержанием углерода до температур 1000°C в различных газовых средах.

Ключевые слова: Ni-P-C сплав, катализатор, углерод, термография, газовая среда.

Для практического применения тонкодисперсных Ni-P-C сплавов в качестве катализаторов представляет интерес исследование особенностей их поведения в различных газовых средах при различных температурах.

В качестве объекта исследования были выбраны две серии порошков, полученные соответственно электроискровой эрозией никеля в чистом трибутилфосфате (ТБФ) и в смеси ТБФ с фосфорной кислотой при мольном соотношении 0,5:1 [1].

Образцы прогревались в дериватографе до 1000°C, скорость нагрева – 20°C в минуту, навеска – 200 мг, чувствительность – 100 мкг. Фиксировались: температура (Т), весовая характеристика (TG), дифференциальная кривая изменения температуры (DTA), дифференциальная весовая характеристика (DTG).

На рисунках 1- 3 приведены дериватограммы первой серии порошков Ni-P-C, полученных в среде трибутилфосфат-фосфорная кислота при мольном соотношении 0,5:1. Эксперименты проводились в среде аргона (инертная среда), углекислого газа (инертно-слабоокислительная среда) и на воздухе (окислительная среда).

Полученные данные (рис. 1) интерпретируются следующим образом. При нагреве от 100°C до 520°C наблюдается плавное уменьшение веса на 2,5% с эндоэффектом в широком диапазоне – экстремум при 200°C. Резкая потеря веса при 610°C на 5,5% не сопровождается эндоэффектом, что, возможно, связано с наложением реакций, дающих небольшой экзотермический эффект, или с эффектом спекания порошка, что связано с общим уменьшением энтропии. Точка плавления Ni-P сплава наблюдается при 880°C. На кривой охлаждения температура застывания сплава соответствует 840°C. Общий уход веса при 1000°C – 5,5%.

Аналогичный эксперимент, но при применении сухого диоксида углерода (рис. 2), описывается так: при нагревании до 230°C происходит уменьшение веса на 1%, затем – до 300°C – прирост веса на 3% (0,5% от исходного) с эндоэффектом – возможно поглощение CO₂, затем – до температуры 550°C – плавный прирост веса на 1,5% от исходного. При 680°C вес уменьшается до 0% от исходного с эндоэффектом. В дальнейшем идет привес, достигающий 3% от

исходного (1000°C), что соответствует частичному окислению сплава Ni-P диоксидом углерода. При 880°C фиксируется точка плавления, застывание соответствует 850°C.

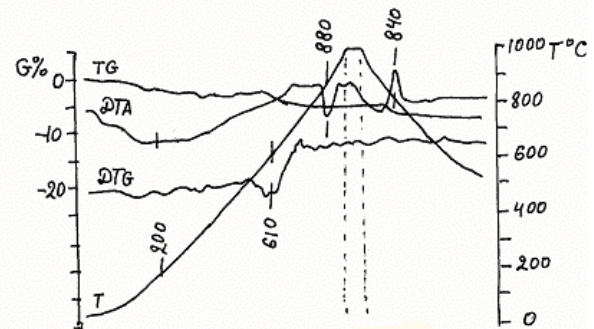


Рис. 1. Ni_xP из ТБФ: Н₃РО₄ (0,5: 1) – аргон

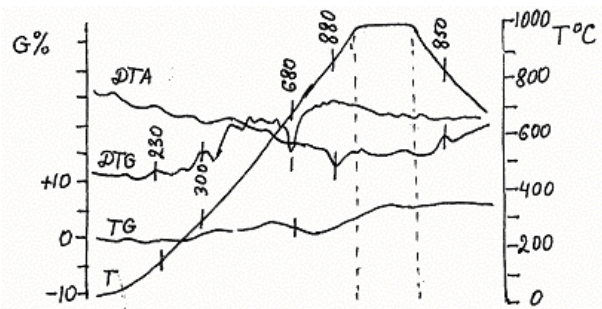


Рис. 2. Ni_xP из ТБФ: Н₃РО₄ (0,5: 1) – СО₂

При термообработке сплава в токе сухого воздуха наблюдается следующее (рис. 3). При росте температуры от 100°C до 330°C наблюдается уменьшение веса на 1,5% с небольшим размытым эндоэффектом; в дальнейшем – до 650°C – небольшой привес на 0,5%. Эта зона характеризуется отсутствием тепловых эффектов. По-видимому, идет наложение реакций окисления тонкодисперсного углерода и порошка металлической фазы с обратным восстановлением металла окисью углерода, а также спекание, что приводит к гашению экзо- и эндоэффекта. При 650°C уход веса составляет 1%. Далее до 1000°C начинается привес за счёт поглощения кислорода воздуха и окисления сплава. Общий привес составляет 4% от

общего веса порошка. Точка плавления соответствует 880°C , на кривой охлаждения температура застывания - 840°C .

Во всех случаях в тиглях обнаруживаются крупные капли сплава, которые закислены с поверхности в воздушной и углекислотной средах.

Сравнительная характеристика поведения порошка никель-фосфорного сплава, полученного из ТБФ и фосфорной кислоты при нагреве в различных газовых средах, дает следующую картину поведения аморфного Ni-P-C сплава.

В аргоне происходит убыль веса на 5,5% с чёткими пиками плавления (880°C) и застывания (840°C).

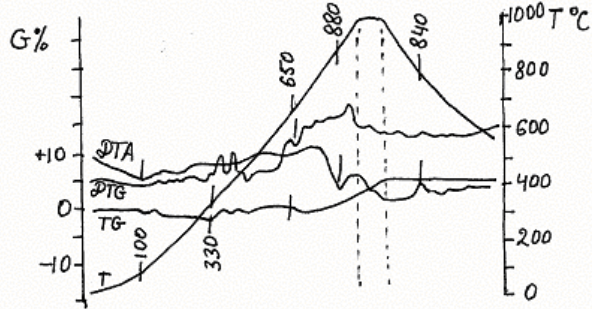


Рис. 3. Ni_xP из ТБФ : H_3PO_4 (0,5 : 1) - воздух

В CO_2 и на воздухе наблюдается привес соответственно 3 и 4% от исходного, пики плавления чёткие (880°C), а застывания - менее выражены. Для всех образцов наблюдается переохлаждение сплавов при застывании до 850°C - 840°C . В аргоне, как идеальной инертной среде, естественно, привеса быть не может. Углекислый газ также применяется как защитная среда, и можно было бы ожидать отсутствие привеса, но на данные сплавы он действует как окисляющий агент. Возможно, это связано с активностью высоко-развитой поверхности порошкового сплава. После отплавления углекислый газ проявляет защитные свойства. Воздух, как более агрессивный окисляющий агент, даёт больший привес, что видно из анализа термограмм.

Дериватографический анализ в аргоне, углекислом газе и на воздухе второй серии порошков никель-фосфорного сплава, полученного в среде чистого ТБФ, дал следующие результаты. В токе аргона (рис. 4) порошок даёт уменьшение веса при 100°C с эндоэффектом (улетучивание адсорбированных веществ: газы, остатки растворителей, вода). До 350°C падение веса достигает 3%. Резкое уменьшение веса при 660°C с эндоэффектом при 680°C говорит о внутренних процессах, возможно, окислительно-восстановительных. При этом уменьшение веса составляет 7%. Плавление металлической фазы фиксируется при 880°C (пик слабый). При охлаждении пика застывания сплава не фиксируется. Общее уменьшение веса при 1000°C - 8%. В кювете остаётся чёрный порошок.

В углекислом газе (рис. 5) наблюдается общее уменьшение веса: до 150°C - уход 2% (улетучивание адсорбированных компонентов - эндоэффект), от 150°C до 180°C - привес на 1,5% (адсорбция CO_2 тонкодисперсной фазы). До 530°C вес плавно уменьшается на 2%. От 530°C до 630°C - привес на 0,5%. Резкое уменьшение веса образца составило 10% при

температуре 710°C . Происходит выгорание тонкодисперсного углерода в углекислом газе с образованием оксида углерода. Пик плавления - 880°C , пик застывания сплава - 810°C . Общее уменьшение веса - 11,5% (1000°C). В кювете обнаружены крупные капли металлического сплава.

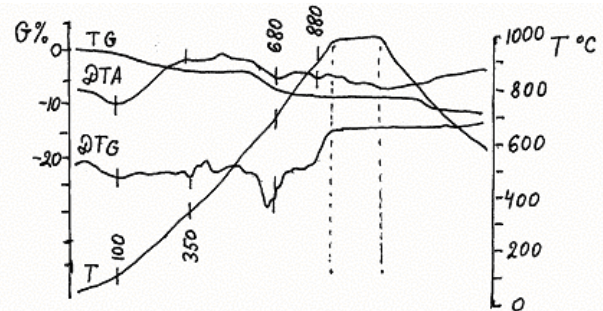


Рис. 4. Ni_xP из ТБФ - аргон

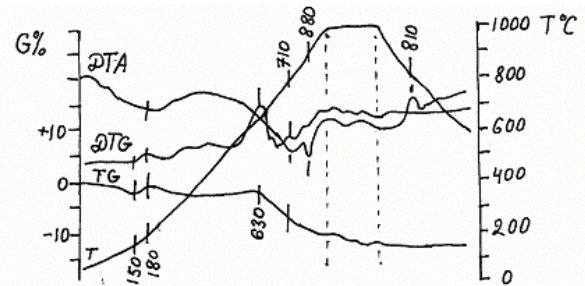


Рис. 5. Ni_xP из ТБФ - CO_2

При проведении экспериментов в воздушной среде (рис. 6) уменьшение веса наблюдается от 80°C до 160°C с эндоэффектом при 100°C . Потеря веса составляет 2,5% (испарение адсорбированной воды и растворителя). От 170°C до 180°C наблюдается привес на 1% на общем фоне потери веса. Пик 180°C показывает преобладающее действие эндоэффектов над экзоэффектами. Такой же пик наблюдается при 370°C (временный привес 1%). Возможны процессы окисления тонкодисперсных фракций порошка. К 610°C общая потеря веса составляет 6%. От 610°C до 900°C наблюдается большая потеря веса за счёт окисления углеродных фракций порошка. Общая потеря веса - 17,5%, с экстремумом при 720°C . При 890°C - пик плавления никель-фосфорного сплава на воздухе, привес продолжается до 1000°C за счёт окисления расплавленных капель металла. На нисходящей кривой застывание происходит при 780°C . Общий уход веса - 15%. В тигле обнаружены капли металлического сплава.

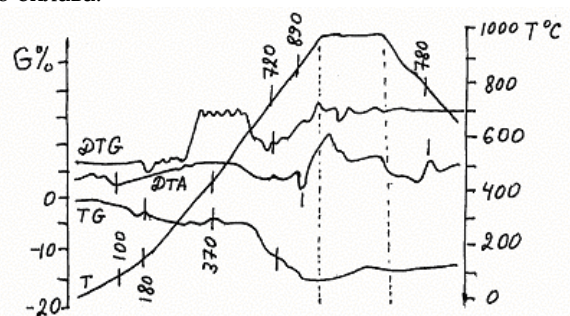


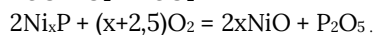
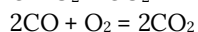
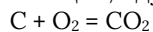
Рис. 6. Ni_xP из ТБФ - воздух

Сравнительная характеристика поведения порошка никель-фосфорного сплава, полученного в чистом ТБФ в различных газах при термической обработке, показала следующие особенности его поведения. В аргоне наблюдается уменьшение веса со слабо выраженным пиком плавления при 880°C, в CO₂ и на воздухе - выраженный уход веса на 11,5 и 15% соответственно. Пики плавления чёткие при 880°C и 890°C, а пики застывания - 810°C (CO₂) и 780°C (воздух), что свидетельствует о сильном переохлаждении жидкой фазы особенно в воздушной среде. В аргонной среде крупных капель сплава не обнаружено. Чёрный порошок указывает на наличие большого количества углерода. Пик застывания не фиксируется из-за теплоизолирующих свойств порошкового углерода и достаточно большого удаления микрокапель сплава от термодомна тигля. В CO₂ и на воздухе тонкодисперсный углерод выгорает, создавая собственную защитную среду из угарного и углекислого газа, и сплав отплавляется в капли.

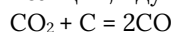
При сравнении всех термограмм можно заметить следующее: порошки сплавов, полученные в чистом ТБФ, имеют большее количество углерода, чем в смеси ТБФ и H₃PO₄, и поэтому их не удаётся проплавить в аргоне. В диоксиде углерода и на воздухе проплавляются порошки сплавов, полученные в обеих средах. При этом более зауглероженные порошки лучше подходят для плавления на воздухе и CO₂. Это видно по пикам застывания: для порошков, полученных в среде ТБФ, пики застывания выражены хорошо (рис. 5 - 6), а для порошков, полученных в смеси ТБФ и H₃PO₄, пики застывания меньше, чем пики плавления, что подтверждает частичное выгорание сплава.

При нагреве порошков в аргоне возможны реакции только между составляющими компонентами самого порошка: это процессы спекания и удаления летучих компонентов. На воздухе и углекислом газе возможно взаимодействие с газовой средой. Поэтому кривые нагревания сложные и обусловлены одновременным протеканием различных конкурирующих процессов взаимодействия компонентов сплава с газовой средой и фазовыми переходами внутри образца.

Реакции, идущие с экзоэффектами:

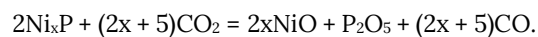


Реакции, идущие с эндоэффектом:



Литература:

1. Виноградов В.В., Тузова О.Л., Виноградов Н.В. Химические процессы в жидкой и твёрдой фазах при электроискровом синтезе никель-фосфор-углеродных каталитически активных порошков. «Образование и наука в России и за рубежом», Выпуск №5 (2019), Vol. 53. С.145-149.
2. Тузова О.Л., Виноградов Н.В., Виноградов В.В. Взаимодействие микропорошковых углеродсодержащих Ni-P сплавов с оксидом меди. 56-я Международная научная конференция Евразийского Научного Объединения (октябрь 2019) Эффективные исследования современности // Сборник научных работ 56-й Международной научной конференции Евразийского Научного Объединения (г. Москва, октябрь 2019). - Москва: ЕНО, 2019. С. «Евразийское Научное Объединение» • № 10 (56) • Ч.1. С. 1-2.



Последняя реакция идёт благодаря тому, что основной оксид никеля и кислотный оксид фосфора дают соединения и равновесие смещается вправо. Кроме пятивалентного оксида фосфора могут образовываться оксиды фосфора других степеней окисления - P₂O₄ и P₂O₃. Спекание образцов, как энтропийный фактор, даёт экзоэффект, а поверхностное плавление, как разрушитель кристаллической решётки - эндоэффект. Наложение множества подобных эффектов указывает на сложность происходящих процессов.

При температурах выше 550-580°C аморфные сплавы такого типа постепенно переходят в кристаллическую форму и на рентгенограммах появляются линии фосфида никеля. В связи с этим применение их в качестве катализаторов целесообразно при более низких температурах.

Выводы:

1. Никель-фосфорные порошковые сплавы могут проплавляться в различных средах (аргон, углекислота, воздух), давая эвтектику с температурой плавления 880 °C, что открывает перспективы практического применения данных сплавов в различных контролируемых газовых средах для нужд порошковой металлургии в качестве связующих и т.д.

2. Полученные эвтектики имеют свойство переохлаждаться до 840-780°C. Способность к переохлаждению расплавов ранее была установлена для Fe-P сплавов [2] (переохлаждение на 100°C).

3. Порошки, полученные в ТБФ без добавки фосфорной кислоты, с большим содержанием углерода и в аргоне не проплавляются, но могут давать эвтектические расплавы в углекислоте или на воздухе при выгорании части углерода, что позволяет использовать их в реакционноспособных газовых средах.

4. Ni-P-C сплавы, полученные способом электроискровой эрозии никеля в трибутилфосфате, содержат больше углерода и более устойчивы к окислению. Поэтому они могут применяться в качестве катализаторов, нанесённых на любой носитель в любой газовой среде, как в окислительной, так и в нейтральной при температурах до 600°C. Ni-P-C сплавы, полученные способом электроискровой эрозии никеля в смеси трибутилфосфата и фосфорной кислоты, имеют меньшее количество углерода, применение их в кислородсодержащих средах ограничено температурой 370°C, их оптимальная рабочая температура в инертных газовых средах - не выше 530°C.