

УДК 541.128.13

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Ю. В. МАКСИМОВ, И. П. СУЗДАЛЕВ, Р. А. АРЕНЦ, Е. Ф. МАКАРОВ,
М. Я. КУШНЕРОВ, Л. Д. КУЗНЕЦОВ

**ИССЛЕДОВАНИЕ С ПОМОЩЬЮ Г.Р.С. СТРУКТУРЫ
ФАЗЫ ВНЕДРЕНИЯ, ВОЗНИКАЮЩЕЙ НА ДЕФЕКТНЫХ
УЧАСТКАХ ПРОМОТИРОВАННОГО ЖЕЛЕЗНОГО КАТАЛИЗАТОРА
СИНТЕЗА АММИАКА**

(Представлено академиком В. Н. Кондратьевым 28 I 1975)

Повышенная каталитическая активность граничных (дефектных) участков кристалла в катализаторах синтеза аммиака отмечена в работах (¹, ²). В (¹) кроме того высказано предположение, что образование каталитически-активных участков структуры работающего катализатора связано с протеканием в них полиморфных $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -превращений железа. Поскольку образование равновесного зародыша новой фазы осуществляется, как правило, вблизи дефектов кристалла, где понижена работа образования зародыша, весьма актуальным является выяснение роли дефектов промотированного железного катализатора синтеза аммиака при фазовых превращениях катализатора в ходе реакции.

В настоящей работе нами с помощью гамма-резонансной спектроскопии (г.р.с.) изучена структура фазы внедрения, образующаяся в дефектных областях промотированного железного катализатора при синтезе аммиака.

Были исследованы три типа катализаторов, предварительно испытанных в синтезе аммиака (синтез проводили при $P=300$ ат., $\omega=3000$ час⁻¹, $T=400^\circ\text{C}$). Катализатор СА-1, помимо $\alpha\text{-Fe}$, содержал $\sim 3\%$ Al_2O_3 , $\sim 1\%$ K_2O и $\sim 2\%$ CaO . Катализатор СУ не содержал промоторов, СУ-17 имел добавку $\sim 5\%$ Al_2O_3 . Мёссбауэровские спектры получали на установке электродинамического типа с источником ^{57}Co в хроме. Химические сдвиги отсчитывали от центра сверхтонкой структуры (с.т.с) $\alpha\text{-Fe}$. Высокотемпературные (выше 300°K) измерения проводили в термостатируемой кювете из стекла пирекс под вакуумом (10^{-3} тор). Содержание азота в катализаторах определяли по методике работы (³), измеряя количество газообразного азота, выделившегося из образца при нагреве его в вакууме. Рентгенограммы катализаторов снимали на дифрактометре УРС-50И с использованием излучения K_α железа.

Типичные г.р. спектры катализаторов СА-1 и СУ-17 после синтеза, полученные в вакууме при различных температурах, приведены на рис. 1. В спектре при 300°K (рис. 1а) видны две области резонансного поглощения: 1) линии с.т.с. характеризуют магнитоупорядоченные области кристалла $\alpha\text{-Fe}$; 2) область, помеченная пунктиром, отвечает, по-видимому, дефектным участкам кристалла с разупорядоченной структурой. Концентрация внедренного азота в шести изученных катализаторах марки СА-1 и СУ-17 составила в среднем $0,20 \pm 0,05$ вес. %, причем в соответствии с (⁴) лишь $\sim 1/10$ часть этого количества может быть растворена в объеме зерна кристалла; остальной азот должен быть локализован в граничных (дефектных) областях кристалла. На рентгенограммах катализаторов, помимо четких рефлексов от о.ц.к. ячейки $\alpha\text{-Fe}$ с параметром $a=2,863 \pm 0,003 \text{ \AA}$, не содержались линии вышеших нитридов и окисных фаз.

При повышении температуры измерения до 473°K наблюдалась обратимая трансформация спектра от разупорядоченной области 2 (см. выше) в слегка асимметричный синглет с величиной изомерного сдвига $\delta E_i \approx -0,1$ мм/сек (рис. 1а—г). Более детальное исследование этой линии показало, что ее можно разложить на две: более интенсивную с $\delta E_i = -0,12 \pm 0,04$ мм/сек и менее интенсивную с $\delta E_i = 0,07 \pm 0,04$ мм/сек (рис. 1д). Для сравнения на рис. 1е приведен спектр эталонного образца железа Армко,

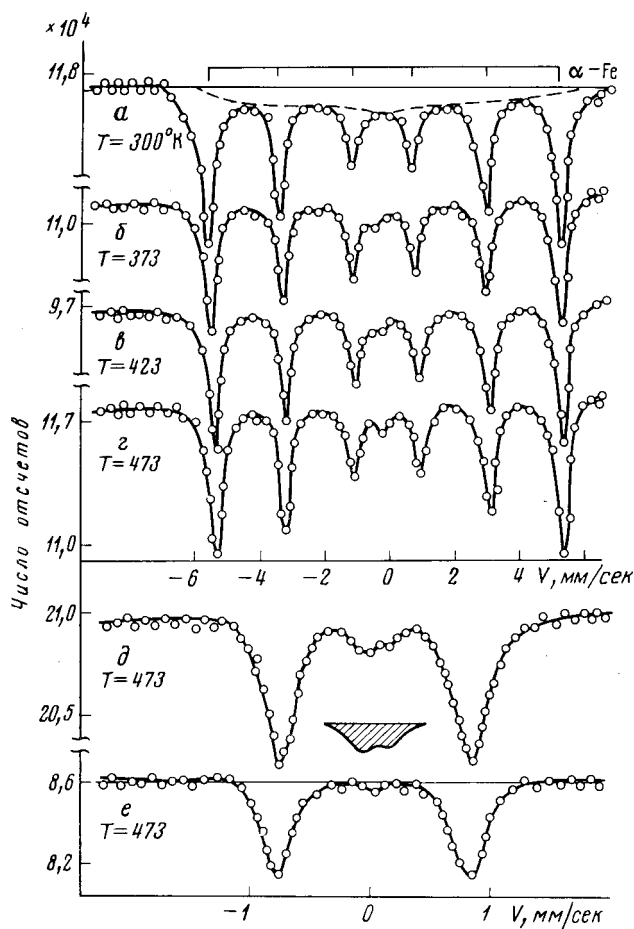


Рис. 1. Мёсбауэровские спектры катализаторов СА-1, СУ-17 (а—д) и α -Fe (е), измеренные в вакууме при различных температурах ($^\circ\text{K}$)

в котором видны лишь две центральные линии с.т.с. Следует отметить, что по параметрам спектра уширенный синглет на рис. 1 не принадлежит ни к окислам железа, ни к высшим нитридам, поскольку для этих соединений характерны значительные величины квадрупольного расщепления (ΔE_Q) и положительные относительно α -Fe, величины изомерного сдвига ($^3, 5$). Тем не менее этот сигнал характеризует фазу внедрения, поскольку обработка катализатора водородом приводила к удалению внедренного азота и исчезновению линии с $\delta E_i \approx -0,1$ мм/сек. С этим согласуется и отсутствие сигнала в катализаторе марки СУ, где содержание внедрений было в 5—6 раз меньше, чем в катализаторах СА-1 и СУ-17.

Обсуждая физическую природу фазы внедрения, необходимо подчеркнуть, что при азотировании, как и при карбидировании (6), большую роль играют плоские и линейные дефекты кристалла промотированного железн

ного катализатора. По данным г.р.с. в этих участках кристалла, обладающих разупорядоченной структурой, сосредоточено $\sim 5\text{--}10\%$ всего количества атомов железа. С учетом того, что $\sim 9/10$ внедренного азота в кристалле растворено в граничных участках, получаем, что концентрация внедрений в них составляет $\sim 6,5\text{--}12$ ат.%. В соответствии с диаграммой состояния Fe—N это может быть либо пересыщенный азотом феррит, т. е. раствор внедрения азота в решетку α -Fe, либо раствор внедрения азота в решетку γ -Fe (⁴). Следует отметить также, что по параметрам спектра новая линия соответствует аустениту — неупорядоченному раствору внедрения азота в г.д.к. решетку γ -железа (⁷). Как известно, γ -Fe в массивном

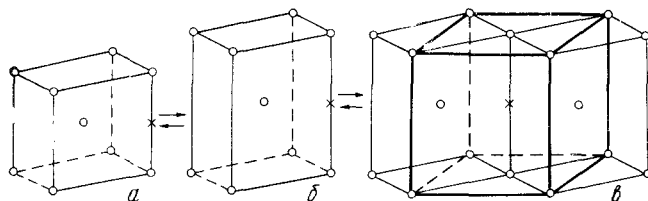


Рис. 2. Схема структурного $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -превращения (X — положение внедрения)

блоке устойчиво лишь при температурах выше 910°C (⁸). Однако присутствие значительных количеств примесей внедрения может заметно расширить температурные границы существования этой фазы. Так, в работе (⁹) удалось стабилизировать γ -фазу железа в избытке углерода на температуре 80°K в виде кластеров размером $20\text{--}30$ Å.

Совокупность полученных данных позволяет заключить, что в дефектной области катализатора синтеза аммиака, содержащей избыточное (сверхравновесное) количество внедренного азота, протекает обратимое α (феррит) $\rightleftharpoons \gamma$ -превращение, причем температура полиморфного перехода лежит в интервале $150\text{--}200^\circ\text{C}$. Резкое понижение температуры фазового перехода по сравнению с массивным материалом происходит при достижении некоторой критической концентрации внедрений в граничной области кристалла.

Механизм полиморфного $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -превращения может быть аналогичен известному бейновскому превращению аустенита в тетрагональный мартенсит (рис. 2) (¹⁰). Выбор этого механизма диктуется наилучшим соответствием решеток двух фаз, обязательным условием которого является возможно меньшая величина главных деформаций и возможно меньшее число перестановок (смещений) узлов решетки. Наибольшая деформация решетки в этом механизме соответствует помещению атома азота в октаэдрическую пору о.ц.к. ячейки α -Fe (рис. 2б). Энергия упругого искажения при такой деформации в идеальной решетке составляет $15\text{--}20$ ккал/моль, аналогичное значение для г.д.к. ячейки γ -Fe равно 6 ккал/моль (⁴). Однако в сильно деформированной граничной области кристалла катализатора размещение азота может не потребовать столь значительной работы деформации из-за наличия искаженных пор большего размера, чем в идеальной решетке. Тетрагонально-искаженные участки структуры формируются на границе за счет сдвиговых деформаций решетки в месте выхода дефекта. Миграция азота в тетрагонально-искаженную пору при повышении температуры приводит к возникновению двойниковой структуры (в) — зародыша фазы γ -Fe, стабилизированной избытком внедренного азота. При повышении температуры равновесие на рис. 2 смещается в сторону термодинамически более устойчивой при высокой температуре γ -фазе, при понижении — в сторону образования пересыщенного феррита. Таким образом, обратимое полиморфное $\alpha \rightleftharpoons \gamma$ -превращение протекает в квазиморфной, рыхлой области дефектов структу-

ры промотированного железного катализатора синтеза аммиака, при наличии некоторой критической концентрации внедренного азота.

В заключение отметим, что полученный результат весьма важен для понимания природы и механизма формирования каталитически активных участков структуры работающего катализатора синтеза аммиака. В работе получено независимое экспериментальное подтверждение гипотезы о протекании полиморфных превращений ⁽¹⁾ и показано влияние дефектов структуры кристалла в реакционной активации твердого тела.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
16 I 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ М. В. Товбин, В. Я. Забуга, В. К. Яцимирский, Каталитические свойства сплавов в реакции синтеза аммиака, Изд. КГУ, 1973. ² В. К. Яцимирский, О. В. Вязьмитинова, Т. П. Козлова, Теоретич. и эксп. хим., т. 7, 645 (1971). ³ Ю. В. Максимов, И. П. Суздалев и др., ФММ, т. 37, 267 (1974). ⁴ В. К. Григорович, Электронное строение и термодинамика сплавов железа, М., «Наука», 1970. ⁵ И. Данон, В сб.: Химические применения мёссбауэровской спектроскопии, М., «Мир», 1970. ⁶ Ю. В. Максимов, И. П. Суздалев и др., Изв. АН СССР, сер. хим., № 7, 1621 (1974). ⁷ P. M. Gielan, R. Karlow, Acta metallurgica, v. 15, 49 (1967). ⁸ С. Я. Уманский, Б. Н. Финкельштейн и др., Физическое металловедение, М., «Металлургия», 1957. ⁹ Ю. В. Максимов, И. П. Суздалев, Ю. П. Ямпольский, ДАН, т. 206, 1120 (1972). ¹⁰ Дж. У. Кристиан, В сб.: Физическое металловедение, ч. 2, М., «Мир», 1969.