

Член-корреспондент АН СССР С. З. РОГИНСКИЙ, И. И. ТРЕТЬЯКОВ
и А. Б. ШЕХТЕР

О КАТАЛИТИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ

Представление о неизменяемости контактов при реакции является далеко идущей схематизацией подлинного явления. В действительности не только контакт влияет на химическую реакцию, но и реакция изменяет контакт. Использование высокой разрешающей способности электронно-микроскопической методики и метода реплик позволило проследить, начиная с ранних стадий, за изменениями поверхности массивных платиновых и палладиевых катализаторов при окислении водорода и показать тесную связь этих изменений с каталитическим процессом (1). Наблюдаемое при этом разрыхление поверхности металла при достаточно длительной работе способно приводить к потере металлом механической прочности и представляет особый тип коррозии, вызванный каталитической реакцией (каталитическая коррозия).

В изученных нами и описанных в литературе примерах коррозии этого типа катализируемый процесс экзотермичен. Это делает возможным появление локальных разогревов поверхности металла катализатора, которыми некоторые авторы приписывают основную роль в наблюдаемых изменениях структуры.

Наиболее радикальным методом исключения локальных перегревов является замена экзотермического процесса эндотермическим. В этом случае при отсутствии выхода контактной реакции в объем и ее резкого пространственного разделения можно ожидать только локального охлаждения контакта. Обоим условиям удовлетворяет распад аммиака $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$. Тепловой эффект его отрицателен во всем интересующем нас интервале температур, превышая по абсолютной величине 10000 кал/моль. По данным А. А. Ковальского с сотр. (2), выход этой реакции в объем не имеет места. Общепринятые схемы механизма принимают протекание всех этапов процесса на одних и тех же участках (3).

Еще Беильби описал (4) увеличение шероховатости поверхности ряда металлов при проведении на них разложения аммиака при 800°. Применяя методику, описанную раньше (1), мы исследовали влияние этой реакции на структуру поверхности железа, меди и платины. Обработка аммиаком проводилась в струе при атмосферном давлении. Для каждого металла предварительными опытами устанавливалась температура начала заметного разложения на гладком металле, отмечаемая по появлению газов, не поглощаемых кислотой. Ввиду невыгодных геометрических условий в выходящем газе небольшому проценту разложения соответствует значительно более высокий процент превращения непосредственно у поверхности.

На рис. 1 показана поверхность железа до работы (а), после 10 мин. работы при 623° (б) и после 1 часа нахождения в равновесной при этой температуре смеси $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{NH}_3$ (в), содержащей весьма небольшой

процент неразложенного аммиака (0,042%). Снимок показывает, что грубые выступы и царапины, имевшиеся вначале на поверхности неполированного металла, за 10 мин. полностью исчезли и заменились весьма рыхлой пористой структурой, в которой не удается заметить явной кристалличности. Обработка равновесной смесью, в которой отсутствуют явные изменения химического состава, но с равной скоростью протекают прямой и обратный процессы, поддерживающие динамическое равновесие, также вызывает изменение строения поверхности. Однако в этом случае разрыхление происходит значительно медленнее. Образующиеся углубления и поры за 1 час проникают в среднем на глубину всего лишь 500—800 Å. Форма углублений и выступов более правильная, видна кристалличность.

На рис. 2 показано изменение полированной пластинки меди (а) при температуре 800° после 1,5 час. обработки (б). За это время полосы полировки исчезли полностью и выявились резкие границы между отдельными кристаллитами. Ясно виден зональный характер разработки (5). Разрыхление поверхности отдельных соприкасающихся кристаллитов весьма различно. Несмотря на значительно более высокую температуру, скорость и глубина разработки много меньше, чем у железа. Структура разрыхлений поверхности резко отлична от структуры поверхности железа.

На рис. 3 б показаны изменения, которые претерпела поверхность полированной платины, изображенная на рис. 3 а. В этом случае для появления достаточной скорости распада и заметного изменения поверхности потребовалось повышение температуры до 900°. Как и в случае меди, у платины первым структурным эффектом является выявление межкристаллитных границ. В дальнейшем эти границы делаются более резкими и глубокими. За 7 час. полосы полировки практически исчезают. Вместо них на некоторых гранях появляется характерная полосатость (штриховка). Полосы представляют гребни, отделенные рвами, как правило, расположенные параллельно друг другу. На рис. 3 они находятся на расстоянии 0,3 м. Высота выступов на снимке 0,1 м. На рисунке видны интенсивно разработанные грани и одна почти не изменившаяся. Несмотря на еще более высокую температуру опыта, изменение поверхности платины происходит значительно медленнее, чем у меди, а тем более, чем у железа.

Отдельные контрольные опыты показали, что при изучавшихся температурах поверхность железа и меди почти не изменяется при обработке в отдельности водородом и азотом. Для платины эта обработка вызывает изменения, величина которых значительно меньше, чем при обработке аммиаком, и отличается от последней по характеру. Для азота она, возможно, связана с наличием небольшой примеси кислорода. У платины изменения, вызванные контактной реакцией, могут быть сняты нагреванием.

Изложенные наблюдения показывают наличие интенсивного разрыхления поверхности при эндотермической контактной реакции. Интенсивность этого процесса не связана непосредственно с подвижностью атомов металла в решетке и на поверхности, так как из данных по спеканию и самодиффузии следует, что величина подвижности при прочих равных условиях тем больше, чем большую долю от температуры плавления (в °К) составляет температура опыта. При температуре проведенных опытов эта доля составляла для меди 0,79, для платины 0,58 и для железа всего лишь 0,50, т. е. на первом месте стояла бы медь, а на последнем — железо.

Неправильно объяснять различия в разработке разных металлов величиной распада аммиака. Порядок этой величины был в сравниваемых опытах один и тот же, а в опыте с действием равновесной смеси $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ на железе скорость суммарного процесса была практически равна 0, между тем разработка поверхности железа была в этом

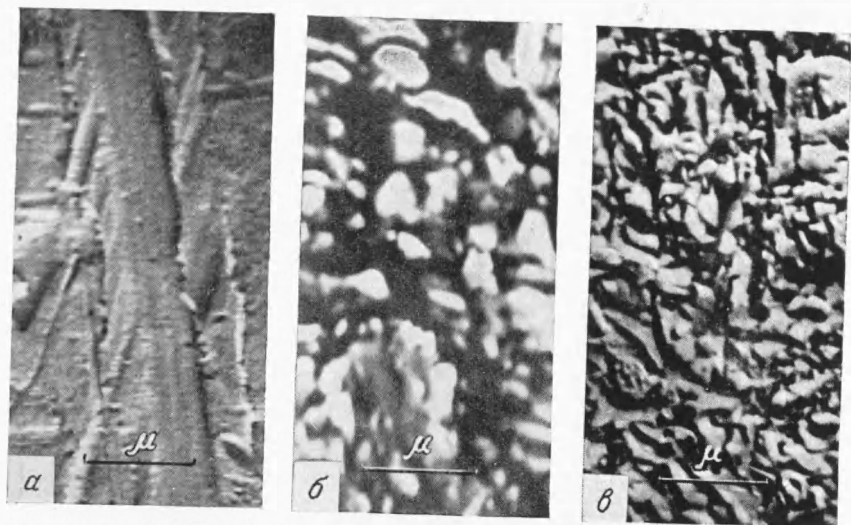


Рис. 1

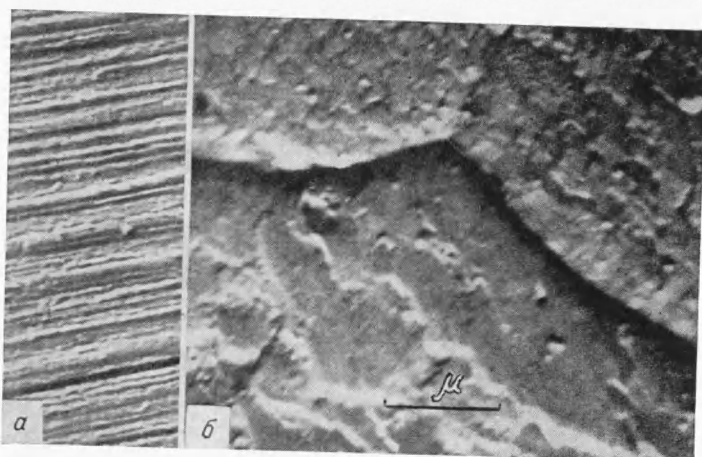


Рис. 2

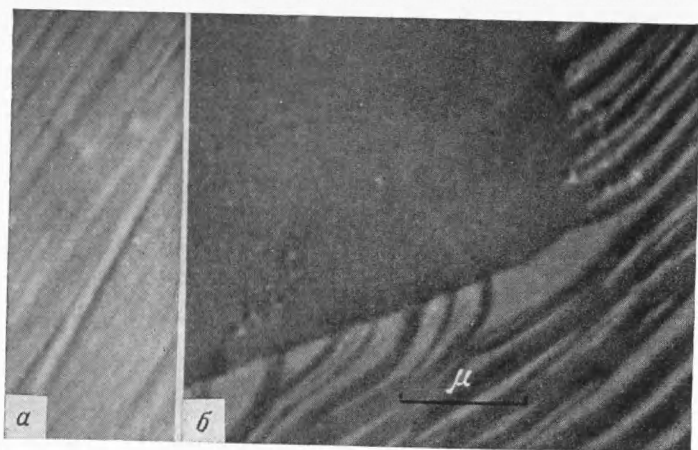


Рис. 3.

опыте больше, чем при довольно значительном распаде аммиака на меди и платине. Нетрудно обнаружить наличие параллелизма между величиной разработки и способностью к образованию нитридов.

На способности железа образовывать при действии аммиака нитриды основано азотирование стали. Для прямого связывания азота железом нужны сверхвысокие давления. По отношению к системе аммиак — железо нитриды, напротив, устойчивы, но их устойчивость падает с температурой. По литературным данным, без аммиака нитрид железа быстро разлагается при нагревании выше 560° , а нитрид меди выше 300° . Для платины существование нитридов не доказано.

Таблица 1
Сравнительные особенности нитридов *

Соединение	Теплота образования при 0° , ккал/моль	Условия получения	Т-ра быстрого разложения
Fe_3N Fe_2N	4,4 3,1	При обработке металла аммиаком при $300-750^\circ$	Выше 560°
Cu_3N	-17,8	При обработке аммиаком при $T < 300^\circ$	Выше 300°
Pt_xN_y		Не образуется	

* Термохимические данные взяты из (7).

Для меди и платины образование в наших условиях нитридов в виде отдельной фазы можно считать исключенным. Для железа образование их маловероятно при обработке равновесной смесью и весьма вероятно при обработке чистым аммиаком.

Повидимому, между прочностью нитридов и легкостью разработки имеется определенное соответствие. Имеется также параллелизм между каталитической активностью металла, которая для наших образцов максимальна для железа и минимальна для платины, и его способностью разрыхляться в аммиаке.

В условиях наших опытов для меди и платины локальные разогревы в качестве непосредственной причины изменения структуры отпадают. При сходстве явления это может служить доводом против ведущей роли разогрева в каталитической коррозии и при экзотермических реакциях. Нам представляются возможными три других причины:

1) Повышение подвижности поверхностных атомов металла, вызванное каталитической реакцией, с использованием части свободной энергии последней прямо в виде энергии возбуждения или косвенно в виде энергии образования нестойких лабильных форм, хотя бы поверхностных нитридов. Это своеобразные аналоги энергетических и химических цепей в гомогенной кинетике.

2) Влияние сорбции газа на подвижность, не связанное непосредственно с катализом, например сорбции аммиака или водорода.

3) Образование в условиях катализа новых фаз.

Первый механизм типичен для катализа и является особым случаем химической индукции; второй механизм непосредственно не связан с ускорением газовой реакции контактом, а представляет своеобразное каталитическое действие газа на процессы перестройки структуры твердого тела, аналогичное действию минерализаторов в минералогии. Когда эта перестройка вызывает разрыхление поверхности и понижение механической

прочности, можно говорить о сорбционной коррозии. Только этот механизм возможен при действии равновесной смеси $N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ на металл или при ускорении изменения структуры серебра и платины в кислороде при высоких температурах (6). Однако каталитическая реакция может поставлять для сорбционной коррозии необычные молекулы — радикалы, атомы, которые не могут быть введены в систему обычным путем. Внешне влияние каталитической и сорбционной коррозии на структуру поверхности напоминает травление. Отличием от последнего является отсутствие удаления материала с поверхности, строение которой изменяется путем перераспределения атомов металла посредством поверхностной, а также, может быть, и объемной диффузии. От других случаев коррозии, в частности от газовой коррозии, каталитическая и адсорбционная коррозии отличаются отсутствием завершенных химических реакций металла с газами, приводящих к появлению новых фаз. Каталитическая и сорбционная коррозии могут быть этапами газовой коррозии, которая в свою очередь может в качестве побочного процесса, уничтожающего исходный катализатор, налагаться на каталитическую коррозию.

Механизм третьего типа, связанный с образованием новых твердых фаз, в наших опытах следует учитывать при обработке железа аммиаком. Высокопористая поверхность (рис. 1 б), по видимому, принадлежит азотированному железу, впервые заснятому электронно-микроскопически. Заметим, что при образовании Fe_4N возможны и небольшие локальные разогревы. По литературным данным, образование новых фаз при катализе в ряде случаев доказано прямыми структурными измерениями. Это справедливо, в частности, для карбида железа при получении синтина на железных катализаторах.

Поступило
8 VI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. З. Рогинский, И. И. Третьяков, А. Б. Шехтер, ЖХФ, 23, 1152 (1949). ² М. Л. Богоявленская, А. А. Ковальский, ЖФХ, 20, 1325 (1946). ³ М. Темкин, С. Киперман, ЖФХ, 21, 927 (1947). ⁴ G. T. Veilby, Aggregation and Flow in Solids, 1921. ⁵ А. Б. Шехтер, И. И. Третьяков, ДАН, 72, 551 (1950). ⁶ R. Shuttleworth, Metallurgia, 38, 125 (1948). ⁷ Э. В. Брицке, А. Ф. Капустинский и др., Термохимические константы неорганических веществ, 1952.