

**УДК 544.72.02**

## **СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СТАЛИ 12X18H10T**

*Гончаров В.В.<sup>1</sup>, Зажигалов В.А.<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>*Институт химических технологий, Восточноевропейский национальный университет  
им. В.Даля, Рубежное, Украина*

<sup>2</sup>*Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев, Украина  
E-mail: gonch\_vit@rambler.ru*

Приведены результаты исследования морфологии, фазового состава, состояния элементов поверхности образцов, синтезированных с помощью ионной имплантации ионов Al, Ni, Mo, Ti, Cr, в нержавеющую сталь. Изучены теплофизические свойства полученных композитов и показана перспективность их использования в качестве гетерогенных катализаторов окисления углеводородных топлив, генерирования водорода и т.д.

**Ключевые слова:** морфология, фазовый состав, ионная имплантация, катализатор.

### **ВВЕДЕНИЕ**

К современным каталитическим системам предъявляются жесткие требования. Они должны обладать высокой активностью, селективностью, механической прочностью, термостабильностью и т. д. Одним из направлений, обеспечивающим перечисленные требования, является создание каталитических систем с малым содержанием активных элементов на основе металлических носителей. Анализ литературных данных [1–3] показывает, что в качестве носителей наиболее перспективно использовать различные металлические структуры: пенометаллы, пластины, волокна, фольгу и т.д. Каталитические системы на их основе обладают высокой прочностью, жаростойкостью, тепло- и электропроводностью, что обуславливает возможность их применение в качестве нейтрализаторов выбросных газов ДВС, катализаторов окисления углеводородных топлив, генерирования водорода, в теплоэнергетических установках и т.д.

### **МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ**

Для получения каталитических наноконпозиций с низким содержанием активных компонентов был использован метод низкотемпературной ионной имплантации [4]. Сущность метода низкотемпературной ионной имплантации состоит во внедрении ионов металлов, ускоренных до энергии 5-40 кэВ в электропроводящий носитель.

С помощью ионной имплантации в данной работе в фольгу из нержавеющей стали 12X18H10T (SS) толщиной 0,08 мм были введены ионы Al, Ni, Mo, Ti, Cr, Zr.

Доза имплантации составляла  $D \approx 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2}$ , что соответствует проникновению целевых ионов на глубину порядка сотен нанометров.

Полученные образцы были исследованы с помощью рентгенофазового анализа (РФА), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), атомной силовой микроскопии (АСМ) и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Кроме того, в лабораторной установке, реактором в которой служила керамическая основа стандартной электроплитки (рис. 1), были изучены теплофизические свойства синтезированных нанокomпозитов.



Рис. 1. Внешний вид лабораторного реактора с образцом.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенный традиционным методом РФА анализ фазового состава синтезированных композитов показал (рис. 2) наличие в образцах кристаллических образований (фазы аустенита), характерных только для носителя – нержавеющей стали. Причиной этого могло быть либо аморфное состояние имплантированных металлов, либо их незначительная концентрация в поверхностном слое.

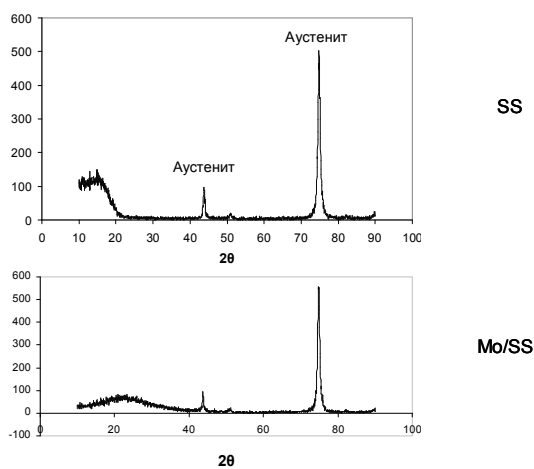


Рис. 2. Дифрактограммы носителя (SS) и образца с молибденом (Mo/SS).

Предполагая малую толщину приповерхностного слоя, в котором возможно образование структур с участием имплантатов, были проведены исследования образцов специальным методом – РФА тонких пленок. Полученные результаты

(рис. 3) показали отсутствие кристаллических образований с участием имплантатов, что подтверждает предыдущее предположение об их аморфном состоянии и наличие лишь аустенитной фазы, характерной для исходного носителя. Следует отметить тот факт, что вторичная имплантация (сначала алюминий, а затем никель (рис. 4)) также не меняет структурное состояние поверхности образцов.

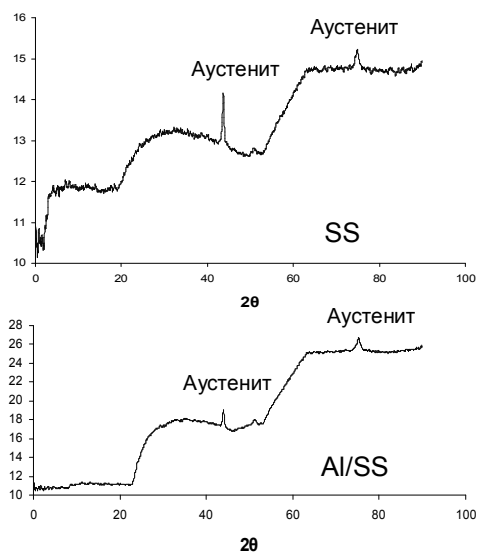


Рис. 3. Дифрактограммы носителя (SS) и образца с алюминием (Al/SS).

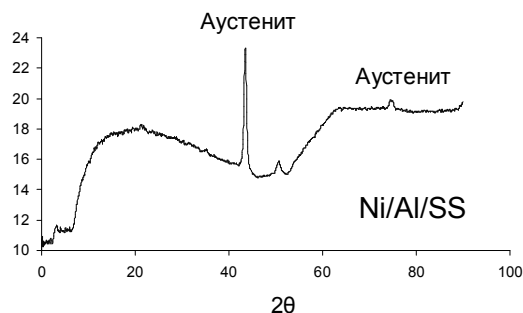


Рис. 4. Дифрактограмма образца с алюминием и никелем (Ni/Al/SS).

Для оценки изменения состояния поверхности образцов в результате имплантации были проведены их исследования методом СЭМ. Приведенные ниже (рис. 5, 6) микрофотографии образцов свидетельствуют о явном сглаживании неровностей поверхности по высоте в результате имплантации ионов титана (никеля). В тоже время, вторичная имплантация ионов, например, никеля (после имплантации ионов алюминия) приводит к развитию масштабных по площади дефектов поверхности (сопоставление рис. 8 и 7). Это свидетельствует о том, что на

характер рельефа поверхности оказывает влияние не только тип имплантируемого иона, но и кратность имплантации. Последний эффект может сопровождаться увеличением удельной площади поверхности образцов, которая является важным параметром для катализаторов.



Рис. 5. Микрофотография необработанного носителя (SS).

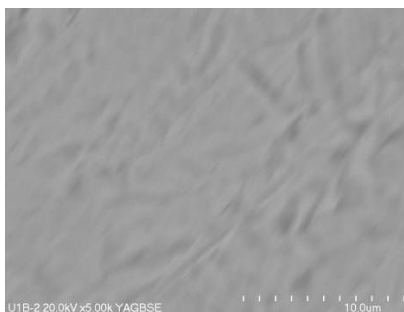


Рис. 6. Микрофотография образца с титаном (Ti/SS).

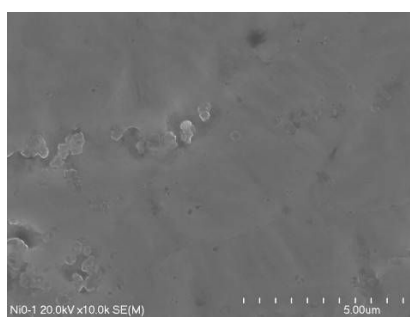


Рис. 7. Микрофотография образца с никелем (Ni/SS).

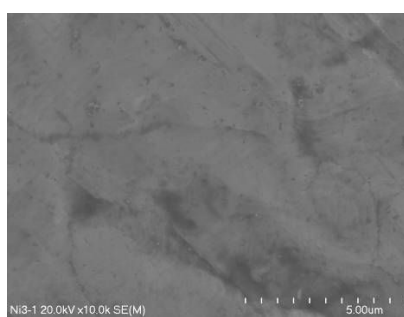


Рис. 8. Микрофотография образца с алюминием и никелем (Ni/Al/SS).

Детальный анализ морфологии поверхности синтезированных образцов методом АСМ (рис. 9) подтвердил, что ее состояние для композитов зависит как от природы имплантированного металла, так и условий обработки.

Из приведенных данных видно, что имплантация ионов хрома и молибдена приводит к определенному сглаживанию неровностей носителя, уменьшая при этом высоту «выступов» на его поверхности, аналогично отмеченному выше для титана и никеля (СЕМ). В то же время, на поверхности имплантированных композитов возникают локальные достаточно глубокие «впадины». Представленные результаты, одновременно, показывают, что имплантация никеля и алюминия сопровождается образованием их наноразмерных структур на поверхности композитов. Вторичная имплантация ионов никеля после алюминия приводит к развитию более глубоких дефектов поверхности (сопоставление Ni/Al/SS и Al/SS, рис. 9) и некоторому укрупнению наноразмерных формирований.

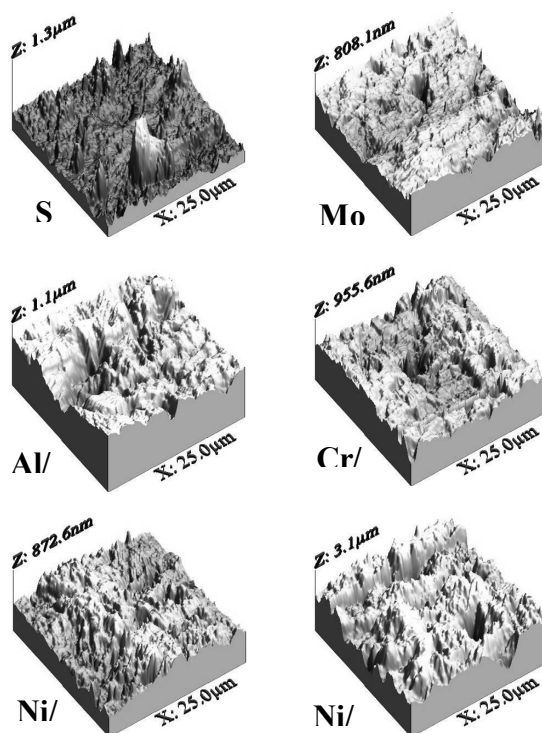


Рис. 9. Микрорельеф поверхности носителя (SS), образца с молибденом (Mo/SS), алюминием (Al/SS), хромом (Cr/SS), никелем (Ni/SS), и никелем после алюминия (Ni/Al/SS).

Исследование состава поверхности композитов и состояния элементов было проведено методом РФЭС. Полученные нами результаты имеют общий характер и детально рассматриваются ниже на примере композита с имплантированным титаном. Анализ спектров 2p-электронов титана показывает, что расщепление между основными пиками  $2p_{3/2}$  и  $2p_{1/2}$  электронов составляет 5,3 эВ. Это величина значительно ниже, чем значение характерное для металлического титана (6,16 эВ) или оксида титана (5,7 эВ). Значение энергии связи Ti  $2p_{3/2}$ -электронов (457,9 эВ) ниже, чем величина характерная для его оксидов (> 458 эВ) и выше, чем для металла (<454 эВ). Причиной этого может быть: 1) формирование нанодисперсного соединения титана на поверхности металлического носителя, 2) образование сложных соединений титана на поверхности носителя и 3) частичное вхождение титана в структуру носителя и образование соединений с элементами нержавеющей стали. Разложение несимметричного спектра O 1s-электронов показывает наличие пяти составляющих со значениями энергий связи характерными для оксидов металлов, групп C=O, групп OH и адсорбированных форм заряженного кислорода. Кроме того, наблюдается наличие пика O 1s-электронов с низким значением энергии связи, равным 527,6 эВ, что может характеризовать дополнительный перенос электронной плотности на кислород. В спектре 1s-электронов азота установлено присутствие трех

компонентов: пик с энергией связи около 396 эВ, который характеризует присутствие связи азот-металл, пик с энергией 398 эВ, относящийся к группам N-C и пик, имеющий максимальную интенсивность со значением энергии связи выше 400 эВ. Данный пик характерен для групп N→O с существенным переносом электронной плотности с азота на кислород. Образованием данных группировок может объяснять присутствие в спектре O 1s-электронов пика с низким значением энергии связи. В результате, совокупность полученных данных по спектрам РФЭС элементов позволяет отнести пик Ti 2p<sub>3/2</sub>-электронов со значением энергии связи 457,9 эВ к присутствию на поверхности синтезированных композитов соединений типа Ti-N-O.

Таким образом, данные исследования показывают наличие на поверхности композитов как оксидных и нитридных, так и оксинитридных соединений металлов в докристаллическом состоянии.

Перспективность применения образцов на металлических носителях в качестве катализаторов различных теплоэнергетических устройств определяет необходимость изучения их теплофизических свойств. Некоторые результаты проведенных нами исследований приведены на Рис. 10. Представленные на рисунке данные показывают, что имплантация существенным образом влияет на теплоотдачу от образцов к воздуху (температуру воздуха над горелкой), которая зависит от природы имплантата. Как видно, наиболее эффективно нагревают воздух композиты с имплантированным титаном и молибденом, в то время как введение хрома приводит к ухудшению свойств по сравнению с исходным носителем.

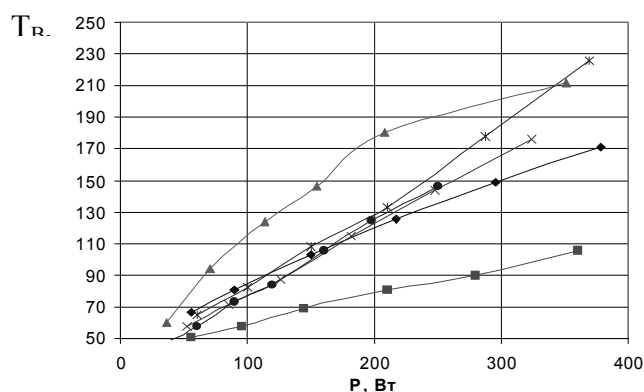


Рис. 10 – Зависимость температуры воздуха (при его расходе 1000 л/час) над горелкой от потребляемой мощности электрического тока для образцов: ♦ - носитель; ■ - сталь с имплантированным хромом; ▲ - сталь с имплантированным титаном; \* - сталь с имплантированным молибденом; × - сталь с имплантированным цирконием; ● – нихром.

При этом, особое внимание следует обратить на тот факт, что при мощности электрического тока более 200 Вт температура воздуха над поверхностью композитов с имплантированными молибденом и титаном превосходит значения, достигаемые на стандартном, промышленно выпускаемом, электронагревательном элементе из нихрома.

## ВЫВОД

В результате работы методом низкотемпературной ионной имплантации были синтезированы композиты, содержащие Al, Ni, Mo, Ti, Cr на поверхности фольги из нержавеющей стали. Показано, что имплантация оказывает значительное воздействие на морфологию поверхности носителя. Установлено, что имплантированные металлы находятся на его поверхности в виде рентгеноаморфных оксидов, нитридов и оксинитридов и формируют наноразмерные структуры. По своим теплофизическим свойствам синтезированные нами образцы превосходят стандартный нагревательный элемент из нихрома.

Полученные результаты позволяют сделать предположение о возможности и перспективности применения синтезированных композиций в качестве катализаторов при нетрадиционном проведении каталитической реакции, а именно, путем нагрева самого катализатора электрическим током, а не всей реакционной массы, что также может быть использовано для решения проблемы «холодного старта» автомобилей.

## Список литературы

1. Giornelli T. Preparation and characterization of VOx/TiO<sub>2</sub> catalytic coatings on stainless steel plates for structured catalytic reactors / T. Giornelli, A. Lofberg, E. Bordes-Richard / T. Giornelli // Applied Catalysis A: General. – 2006. – № 305. – С. 197–203.
2. Карташова Л.І. Пат. України №29706А, кл. В01 J23/74. Спосіб одержання металевого носія каталізатора / Л.І. Карташова, В.І. Сало, В.В. Ларін По заяві 97010060 від 04.01.97, друк 15.11.2000 р
3. Соловьев Г.И. Каталитический нейтрализатор с металловолоконистым катализатором для очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания / Г.И. Соловьев, А.А. Климаш, В.В. Гончаров // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2008. – № 5. – С. 44–49.
4. Гончаров В.В., Зажигалов В.А. Ионная имплантация металлов на поверхность металлической фольги и свойства полученных поверхностей / В.В. Гончаров, В.А. Зажигалов // Тезисы докладов Всеукраинской конференции с участием иностранных ученых, 20–22 мая 2009 г., Киев, С. 325–326.

**Гончаров В.В. Властивості нанокompозитів на основі сталі 12X18H10T / В.В. Гончаров, В.О. Зажигалов // Вчені записки Таврійського національного університету ім. В.І. Вернадського. Серія „Біологія, хімія”. – 2011. – Т. 24 (63), № 3. – С. 76-82.**

Приведені результати дослідження морфології, фазового складу, стану елементів поверхні зразків, синтезованих за допомогою іонної імплантації іонів Al, Ni, Mo, Ti, Cr, в нержавіючу сталь. Вивчені теплофізичні властивості отриманих композитів і показана перспективність їх використання в якості гетерогенних каталізаторів окислення вуглеводневих палив, генерування водню і так далі.

**Ключові слова:** морфологія, фазовий склад, іонна імплантатія, каталізатор.

**Goncharov V.V. Properties of nanocomposites on the basis of steel of 12X18H10T / V.V. Goncharov, V.O. Zazhigalov // Scientific Notes of Taurida V.Vernadsky National University. – Series: Biology, chemistry. – 2011. – Vol. 24 (63), No. 3. – P. 76-82.**

The results of the investigations of surface morphology, phase composition and state of elements of the samples synthesized by means of ionic implantation of Al, Ni, Mo, Ti, Cr ions on stainless steel foil are presented. Thermophysical properties of obtained composites were studied. The use of synthesized samples as heterogeneous catalysts of oxidization of hydrocarbon fuels, generating of hydrogen e.c. was proposed.

**Keywords:** morphology, phase composition, ionic implantation, catalyst.

*Поступила в редакцію 14.09.2011 г.*