

文章编号 :1007 - 649X(2001)02 - 0047 - 03

# Ni - Zr - Al 系非晶合金活化处理的数学模型

张国胜<sup>1</sup>, 牛瑞萍<sup>2</sup>, 沈宁福<sup>3</sup>

(1. 北京药物研究所, 北京 102205; 2. 北京昌平二一学校, 北京 102205; 3. 郑州工业大学材料研究中心, 河南 郑州 450002)

**摘 要:** 利用平面流铸法制备了  $\text{Ni}_{23.3}\text{Zr}_{6.7}\text{Al}_{64}\text{Cu}_{2.3}\text{Ce}_{3.7}$  非晶合金, 用碱洗抽 Al 的方法进行活化以制备具有较大比表面积的 Ni 基非晶合金催化剂. 利用 XRD, BET, TEM 等手段, 研究了在不同活化条件下合金比表面积和结构状态的变化, 并首次建立了非晶催化剂比表面积与活化时间关系的数学模型.

**关键词:** 非晶合金; 催化; 活化处理; 数学模型

**中图分类号:** TG 139+.8 **文献标识码:** A

## 0 引言

非晶合金催化剂是近 20 年来备受关注的一种新型高效催化材料, 如何扩大非晶合金的比表面积是这种新型催化材料实现工业应用的关键<sup>[1,2]</sup>. 用碱洗抽 Al 的活化方法来扩大非晶合金的比表面积目前在国内外颇受人们的重视<sup>[3,4]</sup>. Ni - Zr - Al 三元系是一个非晶形成能力很强的合金系, 有关该非晶形成和力学性能方面的研究已经很多<sup>[5]</sup>, 但是有关该合金系用作催化材料的研究目前还很少. 作者曾对该合金系的活化处理及苯加氢催化性能进行了一些探索性研究<sup>[6,7]</sup>. 本文主要对  $\text{Ni}_{23.3}\text{Zr}_{6.7}\text{Al}_{64}\text{Cu}_{2.3}\text{Ce}_{3.7}$  (按原子分数) 非晶合金的活化机制建立了数学模型并加以讨论.

## 1 实验方法

非晶合金的制备采用平面流铸法, 加热温度为 1673 K, 辊轮线速度约 30 m/s. 得到的条带厚度约 45  $\mu\text{m}$  左右. 比表面积的测定采用 BET 法, 氮气作吸附气体, 氢气作载气, 液氮冷却, 冷却温度为 77 K. 非晶的判别采用 X - 射线衍射分析方法, 在 Philips PW1700 型 X - 射线衍射仪上完成,  $\text{CuK}\alpha$  线, 电压 40 kV, 电流 40 mA, 连续扫描, 扫描速度为 2 deg/min.

## 2 活化分析

碱洗抽 Al 法是制备 Raney Ni 催化剂的活化

工艺. 通常所用的晶态 Ni - Al 合金主要由  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  和  $\text{NiAl}_3$  金属间化合物和少量的  $\alpha$  - Al 固溶体相组成. 脱 Al 过程受化合物相成分、晶体缺陷的影响很大, 主要表现在各种化合物脱 Al 倾向不同, 以及晶体缺陷对微孔形成及扩展的引导作用等方面. 非晶合金最主要的特点是各组元的分布均匀一致, 因此各处脱 Al 倾向相同且不存在晶体缺陷. 前期工作已经表明<sup>[6]</sup>, 非晶 Ni - Zr - Al 合金脱 Al 之后也形成了多孔结构, 使其比表面积达到或接近工业催化剂的水平. 活化条件(主要是活化温度和活化时间)对所得到的催化剂的比表面积和非晶度影响很大. 显然, 由于结构上的差异, 晶态前置体和非晶态前置体的活化机制是不同的. 由于不存在晶体缺陷的引导作用, 非晶合金活化过程中, 多孔结构的形成只能通过各种组元原子的相互迁移来实现. Al 的脱除速度和脱除量是影响多孔结构形成的主要因素, 而这两者则受活化条件的控制.

## 3 数学建模

根据上述分析, 对于非晶合金而言, 微孔的形成只能通过合金原子的迁移而实现由表面向内部延伸, 如图 1 所示. 活化过程中脱 Al 速度的控制环节是反应产物向微孔外的扩散. 前期工作中<sup>[6]</sup>, TEM 分析结果表明, 活化过程中微孔的直径变化幅度不大. 若忽略孔径的影响, 单位时间的脱 Al

收稿日期 2001 - 01 - 03; 修订日期 2001 - 02 - 28

基金项目 国家自然科学基金资助项目(59771033)

作者简介 张国胜(1966 - )男, 河南省温县人, 北京药物研究所工程师, 博士, 主要从事功能材料及化学计量方面的研究.

量与微孔的深度成正比,这样就有

$$1/\delta \cdot D \cdot dt = \pi\varphi\rho \cdot d\delta \quad , \quad (1)$$

式中:  $\delta$  为微孔的深度;  $\varphi$  为微孔直径;  $\rho$  为 Al 的密度;  $D$  为扩散系数;  $t$  为活化时间.

对式(1)两边积分,并考虑到活化时间为 0 时,微孔深度也为 0,可得

$$\delta = (2Dt/\pi\varphi\rho)^{1/2} \quad , \quad (2)$$

另一方面,比表面积的增大可近似表达为

$$d\sigma = \eta\pi\varphi \cdot d\delta \quad , \quad (3)$$

式中:  $\eta$  为孔隙率;  $\sigma$  为比表面积.

合并两式并积分,可得

$$\sigma = (2\pi\varphi\eta^2Dt/\rho)^{1/2} + \sigma_0 \quad , \quad (4)$$

式中:  $\sigma_0$  为活化前试样的比表面积.

由于  $\sigma_0$  很小(实验测定  $\sigma_0 < 0.1 \text{ m}^2/\text{g}$ ),所以活化过程中,催化剂比表面积与活化时间近似成 1/2 次幂关系.

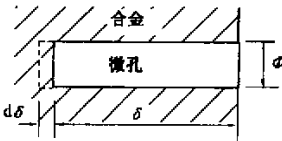


图 1 非晶合金活化过程中微孔形成示意图  
Fig.1 The formation of pores in amorphous precursor during activation

4 讨论

测定不同活化条件下的比表面积,并求解  $\sigma/\sqrt{t}$  结果见表 1 所示.从表中可以看出,尽管存在着晶体结构变化及其它因素的影响,但在一定活化温度下,该比值基本上接近于常数,说明上述模型基本上是合理的.当然,比表面积与活化时间之间的这种关系是有一定限度的,如果合金中的 Al 已经脱除尽,再延长活化时间,比表面积也不会增加.而对于晶态前置体合金,由于各相化学成分不是均匀一致的,该数学模型的基本前提不存在,因此上述结果是难以成立的.

一方面,活化温度越高,Al 的脱除速度越快,越有利于配位不饱和的 Ni 的产生,对提高微孔率,进而对提高比表面积有利.目前活化温度与比表面积之间还难以建立起量化关系.另一方面,活化温度的升高也会促使助剂元素流失的加快进而

对保持非晶态结构不利.

表 1 不同活化条件下的  $\sigma/\sqrt{t}$  值

Table 1  $\sigma/\sqrt{t}$  values under different activation conditions

活化温度/K	活化时间/min	比表面积/( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$\sigma/\sqrt{t}$	结构状态
343	30	23.2	4.24	非晶
343	60	35.4	4.57	晶化
343	90	42.7	4.5	晶化
348	25	52.4	10.48	非晶
348	40	54.7	8.65	晶化
373	25	55.9	11.18	晶化
373	40	57.3	9.06	晶化

5 结论

本文通过对 Ni - Zr - Al 非晶合金活化过程的分析,建立了微孔扩展的数学模型,在忽略孔径变化和晶化等因素的前提下,导出了在特定的活化温度下活化催化剂的比表面积与活化时间近似成 1/2 次幂关系,这与实验结果基本一致.

参考文献:

[ 1 ] SMITH G V , BROWER W E , MATYJASZCZYK M S , et al. Metallic glasses : new catalyst systems[ A ]. SEIYAMA T , TANABE K : New Horizons in Catalysis——Proc 7th Inter Conf Cata[ C ]. Amsterdam : Elsevier ,1981 .355 .  
[ 2 ] HASHIMOTO K. Recent advances in the catalytic properties of metastable material[ J ]. Mater Sci & Engng ,1997 , 18 :226 - 228 .  
[ 3 ] UZAWA M , INOUE A , MASUMOTO T. Morphology and properties of ultrafine Ni - Fe and Ni - Co alloy particles prepared by leaching amorphous Al - Ni - Fe - Ce and Al - Ni - Co - Ce Alloys[ J ]. Mater Sci & Engng ,1994 ,181 : 1183 .  
[ 4 ] CARDELLINI F , MAZZONE G , ANTISARI V. Solid state reaction and microstructural evolution of Al - Ni powders during high - energy ball milling[ J ]. Acta Mater ,1996 , 44 :1511 .  
[ 5 ] INOUE A. Recent Progress of Al Base Amorphous Alloys [ R ]. Tohoku Tohoku Univ ,1990 :126 - 130 .  
[ 6 ] 张国胜 ,沈宁福. Ni - Zr - Al 基非晶合金催化剂的苯加氢催化性[ J ].催化学报 ,2000 21( 1 ) :67 .  
[ 7 ] 张国胜. Ni - Zr - Al 系非晶合金大比表面催化材料的研究[ D ].北京 :北京科技大学 ,2000 .

ZHANG Guo - sheng<sup>1</sup> , NIU Rui - ping<sup>2</sup> , SHEN Ning - fu<sup>3</sup>

( 1. Beijing Pharmaceutical Institute ,Beijing 102205 ,China ; 2. Beijing Changping 2·1 School ,Beijing 102205 ,China ; 3. Research Center for Materials ,Zhengzhou University of Technology ,Zhengzhou 450002 ,China )

**Abstract** :Amorphous  $\text{Ni}_{23.3}\text{Zr}_{6.7}\text{Al}_{64}\text{Cu}_{2.3}\text{Ce}_{3.7}$  ( at% ) alloy is prepared by melt - spinning method , then activation treatments of leaching Al in hot alkaline solution , are carried out to obtain the Ni - based amorphous catalysts with large specific surface area. XRD , BET and TEM are used to investigate the changes of the specific surface area and the microstructure under different activation condition. A model is set up based on the relation between the specific surface area of amorphous catalyst and the activation time for the first time.

**Key words** :amorphous alloy ; catalysis ; activation ; modelling

( 上接 27 页 )

参考文献 :

[ 1 ] 赵凯华 陈熙谋.电磁学(下册) [ M ].北京 :人民教育出版社 ,1978.

[ 2 ] 程守洙 ,江之永.普通物理学(第二册) [ M ].北京 :高等教育出版社 ,1986.

[ 3 ] 陈鹏万.电磁学 [ M ].北京 :人民教育出版社 ,1978.

[ 4 ] 陆 果.基础物理学(上卷) [ M ].北京 :高等教育出版社 ,1997.

Electromagnetic Induction and Diamagnetism of the Magnetic Medium

SUN Chang - geng<sup>1</sup> , CHEN Jian - mei<sup>2</sup>

( 1. Department of Information Technology ,North China Institute of Water Conservancy & Hydroelectric Power ,Zhengzhou 450008 ,China ; 2. Department of Mathematics ,Physics & Mechanics ,Zhengzhou University of Technology ,Zhengzhou 450002 ,China )

**Abstract** :This paper analyses the action of induced electric field to electrons in the orbit of the atom , and gives an explanation of the diamagnetism. It calculates the magnetic susceptibility of diamagnetic medium of copper , and compares the result with the recognized value in the general books.

**Key words** :diamagnetic medium ; diamagnetism ; induced electric field ; orbital electron ; magnetic moment ; magnetic susceptibility