

# Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 母合金相碱沥滤生成的镍晶粒成行排列的 透射电镜观察 \*

邱少红 王 蓉

(北京科技大学材料物理系, 北京 100083)

**摘 要** 透射电镜观察到 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 合金相碱沥滤形成的镍晶粒沿着一定方向排列成行的现象, 原位观察 2 min 后, 镍晶粒排列成行的现象不再出现。

**关键词** Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 相碱沥滤, 镍晶粒, 成行排列

**中图法分类号** TG115.22, TG146 **文献标识码** A **文章编号** 0412-1961(2002)06-0657-04

## IN SITU TEM OBSERVATION OF AN ARRANGEMENT IN A ROW OF THE NICKEL CRYSTALLITES PRODUCED DURING LEACHING OF Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> PHASE

QIU Shaohong, WANG Rong

Department of Materials Physics, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083

Correspondent: WANG Rong, professor, Tel: (010)62332516, Fax: (010)62327283,

E-mail: teacherwangrong@sohu.com

Manuscript received 2002-04-01

**ABSTRACT** A study by TEM and HREM discovered that nickel crystallites produced during aluminum leaching of Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> arranged in a row. After 2 min *in situ* observation the phenomenon disappeared. A transformation sequence from the source phase Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> to the leaching product Ni crystal has been proposed.

**KEY WORDS** leaching of Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>, nickel crystallite, arrangement in a row

Raney-Ni 催化剂广泛地应用于石油化工和精细化工加氢反应中。采用常规冶金方法或激冷方法<sup>[1]</sup>制备的 Ni-Al 母合金 (50%Ni、质量分数, 下同) 中, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 和 NiAl<sub>3</sub> 是两个主要合金相。用氢氧化钠溶液对母合金进行碱沥滤, 脱去合金相中的 Al, 制备出的 Raney-Ni 催化剂具有“海绵状”组织<sup>[2]</sup>, 纳米尺寸 Ni 颗粒被原子密度很低的界面区包围, 界面区也具有纳米级尺寸<sup>[3,4]</sup>。Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 在碱沥滤过程中的转变是一种前进界面类型<sup>[3,5]</sup>, 高分辨电子显微观察<sup>[3]</sup>揭示了在反应前沿中间相 Ni<sub>3</sub>Al<sub>2</sub> 的存在, 它具有 CuAu 型面心四方结构<sup>[6]</sup>。中间相 Ni<sub>3</sub>Al<sub>2</sub> 原子簇在反应前沿大量形核, 继而在碱沥滤过程中迅速转变为具有面心立方结构的纳米尺寸 Ni 晶体, 形成的 Ni 晶体与母合金相 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 之间有确定的取向关系<sup>[3]</sup>, 即:

$$\langle 001 \rangle_{\text{Ni}} // \langle 10\bar{1}1 \rangle, \langle 1\bar{2}10 \rangle, \langle 10\bar{1}\bar{2} \rangle_{\text{Ni}_2\text{Al}_3}$$
$$\{001\}_{\text{Ni}} // \{10\bar{1}1\}, \{1\bar{2}10\}, \{10\bar{1}\bar{2}\}_{\text{Ni}_2\text{Al}_3}$$

本工作利用透射电镜和高分辨电镜研究了由激冷合金碱沥滤制备的 Raney-Ni 催化剂的显微结构。观察到在 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> 的碱沥滤过程中形成的 Ni 晶粒沿着一定方向排列成行的现象, 通过对母合金相 Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>、中间相 Ni<sub>3</sub>Al<sub>2</sub> 以及 Ni 晶体的原子组态分析对这个现象给出了解释。在电镜中原位观察 2 min 后, 发现 Ni 晶粒沿着一定方向排列成行的现象不再出现。

### 1 实验方法

将在 1350 °C 下熔融的 Ni-Al 合金 (掺杂 Fe, Cr) 在氩气保护下喷在高速旋转的铜辊上, 铜辊用水冷却, 制备的薄片或粉末状母合金成分为 45%Ni-50%Al-2%Fe-3%Cr。制成的合金粉末在玛瑙研钵中研磨后, 在 20% 的 NaOH 水溶液中 103 °C 下沥滤 1 h, 将制备好的 Raney-Ni 催化剂样品用去离子水和无水乙醇反复清洗, 放在无水乙醇中保存以防止氧化。制备的 Raney-Ni 催化剂成分为

\* 中国石油化工股份有限公司科学技术研究专题项目

收到初稿日期: 2002-04-01

联系人: 王 蓉, 女, 1944 年生, 教授

88%Ni-9.6%Al-1.0%Fe-1.4%Cr. 将含有催化剂粉末的悬浮液滴在微栅上, 送进电镜中观察, 电子显微观察在 JEM-2000FX 电镜和配有 INCA 超薄窗口能谱仪的 JEM-2010 高分辨电镜中进行. 加速电压为 200 kV.

## 2 实验结果与讨论

图 1(a) 是新鲜 Raney-Ni 催化剂在最初电镜观察时获得的明场电子显微像, 图 1(b) 是对应的电子衍射花样. 电子衍射花样标定证实面心立方结构的 Ni 晶体出现于该区域, 取向分别是  $\langle 001 \rangle$  和  $\langle 011 \rangle$ , 衍射花样上还隐约观察到必须用  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  晶体标定的  $\{202\}$  斑点 (箭头所示), 有  $\{202\}_{\text{Ni}_2\text{Al}_3} // \{220\}_{\text{Ni}}$ , 满足 Ni 晶体与  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  之间已确定的取向关系. 在电镜中原位观察 2 min 后, 与图 1(a) 所示同一区域的电子显微像示于图 1(c), 相对应的电子衍射花样与图 1(b) 所示花样没有明显差异.

由图 1(a) 可看到, 析出的 Ni 晶粒在明场电子显微像中呈现为黑点, 晶粒尺寸约为 8 nm, 在视场范围内晶粒具有相近的尺寸, 且沿着  $\langle 100 \rangle_{\text{Ni}}$  方向排列成行, 行间距也为 8 nm 左右. 如图 1(c) 所示, 在电子束辐照 2 min 后, Ni 晶粒的尺寸和数量都无明显变化, 而 Ni 晶粒沿着一定方向排队现象不再出现, Ni 晶粒均匀地分布在观察视场范围内. 图 2(a) 是析出的 Ni 晶粒的二维点阵像; 图 2(b) 是该晶粒对应的能谱图, 能谱分析采用的束斑尺寸为 5 nm. 点阵像上晶面间距和晶面夹角分析以及能谱分析均表明在图 1(a) 和 (c) 中的黑点是面心立方结构的 Ni 晶体. Ni 晶粒呈近球形形状, 在点阵像上总是有晶化很差的亮区包围着 Ni 晶体粒子, 称这些区域为“界面区”<sup>[3,4]</sup>. 在高分辨像上界面区总是呈亮衬度这一事实说明这些区域内原子密度很低, 存在微孔结构.

电子衍射花样标定确定了形成的面心立方结构的 Ni

晶体与残余的  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  晶体共存于图 1(a) 所示区域, 可以认为这个区域的 Ni 晶体是由  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  母合金相转变过来的. Bakker 等<sup>[7]</sup> 提出在碱沥滤过程中母合金相  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  的结构转变是分两步进行的:  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  相的择优分解 (包括铝原子的脱出) 和继之的 Ni 原子重新组为晶体, 这个观点已被人们广泛接受.

最近的高分辨电子显微学研究<sup>[3]</sup> 揭示了在碱沥滤过程中由合金相  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  向面心立方结构的 Ni 晶体的转变存在中间相  $\text{Ni}_3\text{Al}_2$ , 它具有 CuAu- 面心四方结构, 点阵参数为 0.3773 和 0.3244 nm<sup>[6]</sup>. 为了解释中间相  $\text{Ni}_3\text{Al}_2$  存在的合理性和在高分辨像上呈现的中间相  $\text{Ni}_3\text{Al}_2$  与母合金相  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  之间的结构关系, 在该文中给出了如图 3(a-c) 所示的  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  晶体沿着  $[10\bar{1}1]$  方向的原子投影图以及在  $(10\bar{1}\bar{2})$  和  $(\bar{1}\bar{2}10)$  面上的原子分布图, 根据 Ni 晶体与母合金相  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  之间的取向关系在图上用方框标出了 Ni 晶体的一个单胞. 碱沥滤易在 Al 原子集中的区域展开<sup>[8]</sup>, 由图 3 可以看到, 母合金相  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  沥滤反应的择优位置是图 3b 中长箭头所贯穿的位置, 如果图左侧是母相碱沥滤过的部分, 沥滤反应择优方向则是箭头指示的  $[0\bar{1}0]_{\text{Ni}_2\text{Al}_3}$ . 由  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  结构中提取的亚单元、中间相  $\text{Ni}_3\text{Al}_2$  和面心立方 Ni 晶体单胞内的原子位置分布则示于图 4. 由图 3 所示的原子投影图和原子分布图以及图 4 表示的三个结构的原子组态分布不难看出, 如果将中间相  $\text{Ni}_3\text{Al}_2$  的一个晶胞看成是一个晶核, 它几乎共格地在  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  母相中形核, 而中间相  $\text{Ni}_3\text{Al}_2$  与面心立方结构的 Ni 晶体也呈拓扑共格关系.

处于碱沥滤反应前沿的母相  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  中的 Al 被脱出, 脱 Al 后的母合金相结构是不稳定的, 中间相  $\text{Ni}_3\text{Al}_2$  的形成使得系统自由能降低, 表面能和 Ni 原子扩散距离

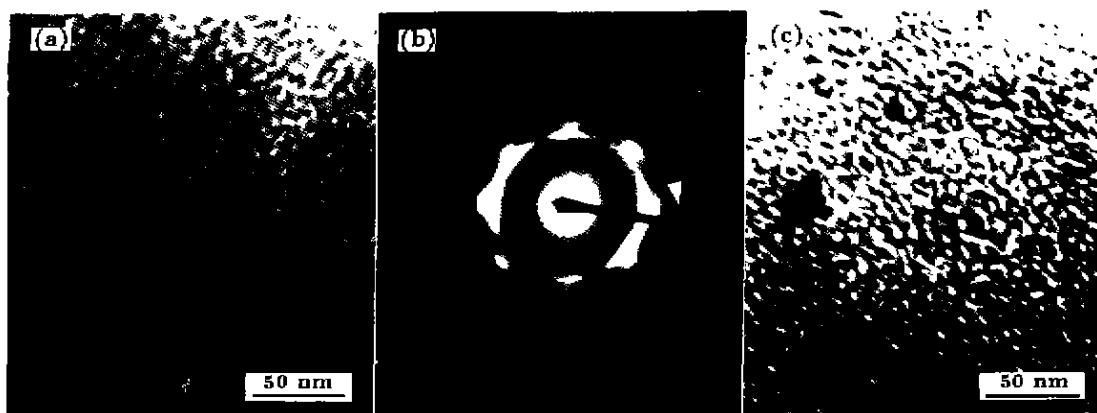


图 1 Raney-Ni 催化剂透射电镜原位观察

Fig.1 Electron micrographs obtained by *in situ* TEM observation of Raney-Ni catalyst

(a) at the initial stage of observation (b) corresponding diffraction pattern (The orientations of the Ni crystallites in the area are  $[001]$  and  $[011]$ , the  $\{202\}$  spot of  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  is pointed by an arrow) (c) after 2 min observation

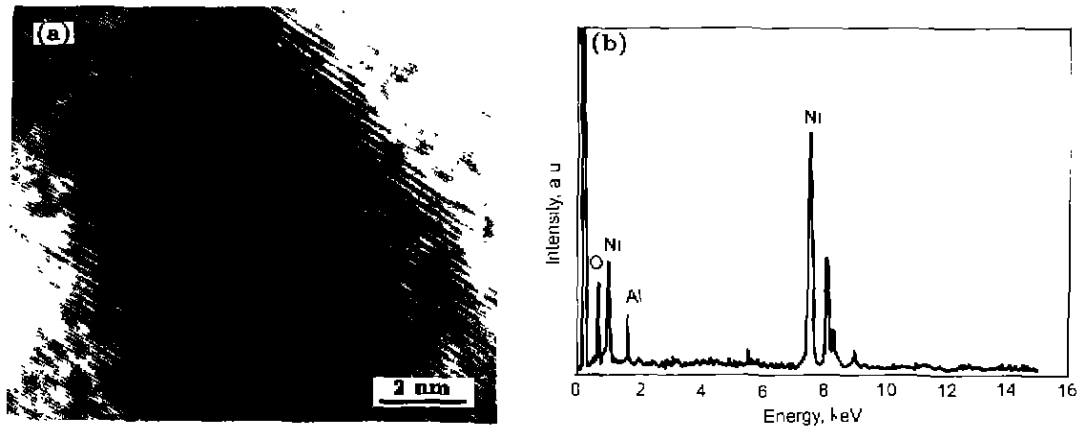


图 2 Ni 晶体粒子的二维点阵像  
 Fig.2 The lattice image of a Ni nano-crystallite (a) and its EDS spectrum (b)  
 (The spot size for EDS analysis was about 5 nm)

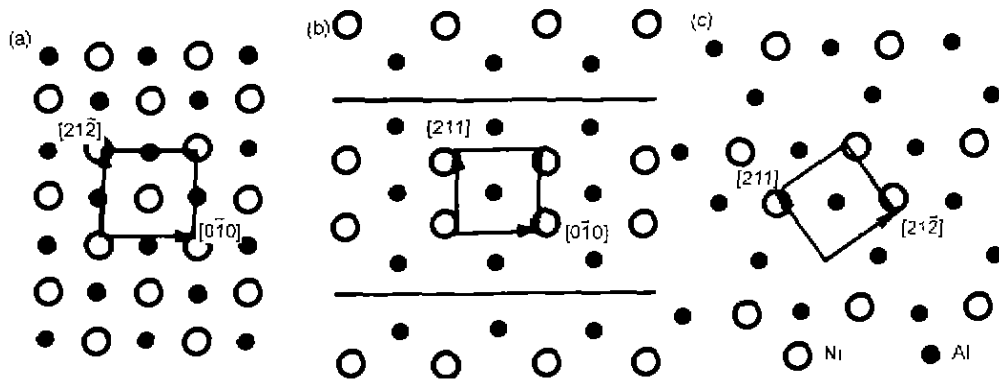


图 3  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  晶体沿着  $[10\bar{1}]$  方向的原子投影图以及在  $\{10\bar{2}\}$  和  $\{1\bar{2}10\}$  面上的原子分布图  
 Fig.3 The atomic projection along  $[10\bar{1}]$  direction (a) the atomic distributions on  $\{10\bar{2}\}$  plane (b) and  $\{1\bar{2}10\}$  plane (c) of  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$   
 (The frames in the figures indicate a unit cell of nickel crystal, which follows the orientation relationship between nickel and  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  phases)

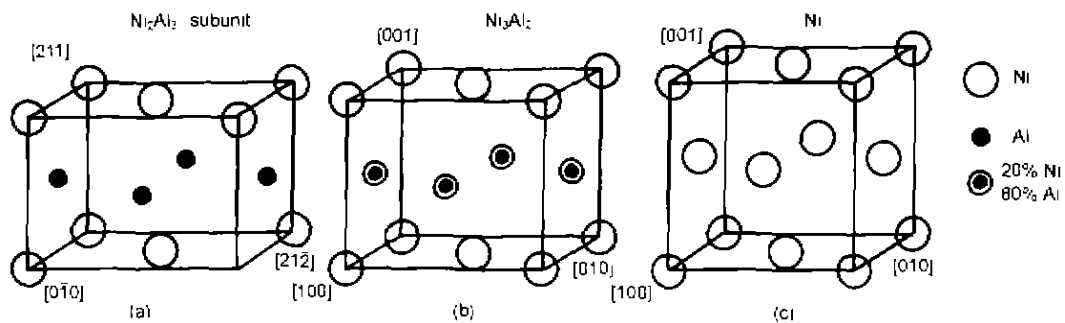


图 4  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  结构中提取的亚单元、中间相  $\text{Ni}_3\text{Al}_2$  和面心立方 Ni 晶体单胞内的原子位置分布  
 Fig.4 The atomic configuration in a subunit with side lengths of 0.405, 0.402 and 0.2845 nm inside the  $\text{Ni}_3\text{Al}_2$  structure (a), an unit cell of the AuCu structure type- $\text{Ni}_3\text{Al}_2$  ( $a=0.3773$  nm,  $c=0.3244$  nm) (b) and an unit cell of Ni crystal ( $a=0.3523$  nm) (c)

实际上是新晶体形核与长大的控制因素。Ni 晶体粒子成行排列与合金碳化物的相间沉淀形貌上类似<sup>[9]</sup>。在碱沥滤过程中由母相  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  向中间相  $\text{Ni}_3\text{Al}_2$  以及沥滤最终产物  $\text{Ni}$  晶体的转变可以用析出相形核、长大过程来理解。图 5 示意地表示了 Ni 晶体粒子行状排列的形成机理。图 5 的左下方是沥滤反应过的区域；右上方则是未反应的母相  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ 。随着沥滤反应进行，图上台阶（反应前沿）在  $(001)_{\text{Ni}} // (10\bar{1}1)_{\text{Ni}_2\text{Al}_3}$  面上沿着  $[100]_{\text{Ni}} // [0\bar{1}0]_{\text{Ni}_2\text{Al}_3}$  方向迅速向右侧移动，新相晶核来不及在台阶（非共格）处形成，而是在共格的  $(001)_{\text{Ni}} // (10\bar{1}1)_{\text{Ni}_2\text{Al}_3}$  低能量平面上沿着母相  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  的  $[0\bar{1}0]$  方向形核。 $\text{Ni}_3\text{Al}_2$  晶体原子簇在反应前沿沿着母相  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  的  $[0\bar{1}0]$  方向形核，继而迅速转变为具有面心立方结构的纳米尺寸 Ni 晶体。新鲜 Raney-Ni 催化剂在最初电镜观察时发现的 Ni 晶体粒子沿着  $[100]_{\text{Ni}} // [0\bar{1}0]_{\text{Ni}_2\text{Al}_3}$  方向排列成行的现象由此得到了解释。

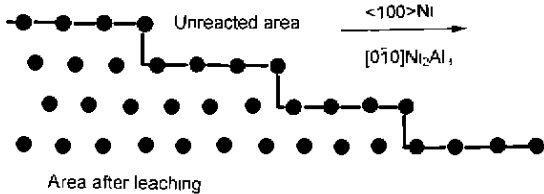


图 5 Ni 晶体粒子行状排列的形成机理的示意图

Fig.5 A sketch drawing showing the formation of arrangement in a row of the Ni crystallites produced during leaching

在电镜中原位观察 2 min 后，实验发现同一区域 Ni 晶粒沿着一定方向排列成行的现象不再出现，Ni 晶粒均匀地分布在所观察的视场范围内。碱沥滤后形成的 Ni 晶粒被周围原子密度低的界面区包围，Ni 晶粒移动所需要

克服的势垒不会太高，电子束辐照提供的能量足以引起 Ni 晶粒的位置移动，而 Ni 晶粒位置移动的结果使得纳米尺寸 Ni 晶粒均匀分布，这一过程必然引起熵的升高，Ni 晶粒均匀分布是热力学稳定的。

### 3 结论

透射电镜观察到  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  合金相碱沥滤形成的 Ni 晶粒沿着  $[100]_{\text{Ni}} // [0\bar{1}0]_{\text{Ni}_2\text{Al}_3}$  方向排列成行的现象，从母合金相  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ 、中间相  $\text{Ni}_3\text{Al}_2$  以及 Ni 晶体的原子组态分析解释了这个现象。在透射电镜中原位观察 2 min 后，Ni 晶粒排列成行的现象不再出现。

感谢：实验样品由石油化工科学研究院提供，作者表示衷心感谢。同时感谢闵恩泽、陆婉珍院士和慕旭宏、孟祥坤、张晓昕博士给予的帮助。

### 参考文献

- [1] Lu Z L, Wang R, Ko T, Chen H, Mu X H, Zong B N, *Chin J Catal*, 1997; 18: 110  
(陆致龙 王 蓉、柯 俊、陈 桦、慕旭宏、宗保宁 催化学报, 1997; 18: 110)
- [2] Delannay F. *Reactivity Solids*, 1986; 2: 235
- [3] Wang R, Lu Z L, Ko T. *J Mater Sci*, 2001; 36: 5649
- [4] Wang R, Lu Z L, Ko T. *Chin J Electron Microsc*, 1997; 16: 302  
(王 蓉, 陆致龙、柯 俊. 电子显微学报 1997; 16: 302)
- [5] Freel J, Pieters W J M, Anderson R B, *J Catal*, 1970; 16: 281
- [6] Taylor A. *J Appl Phys*, 1972; 5: 201
- [7] Bakker M L, Young D J, Wainwright M S. *J Mater Sci*, 1988; 23: 3921
- [8] Colin P, Hamar-Thibault S, Joud J C. *J Mater Sci*, 1992; 27: 2326
- [9] Porter D A, Easterling K E. Translated by Li C H, Yu Y N. *Phase Transformations in Metals and Alloys*, Beijing: Metallurgical Industry press, 1988: 354  
(Porter D A, Easterling K E 著. 李长海、余永宁译 金属和合金中的相变. 北京 冶金工业出版社, 1988: 354)