

LAUGEN VON Ni-Al- UND Ag-Al-RANEY-LEGIERUNGEN IN KOH

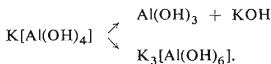
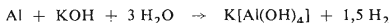
K. SMRČEK, M. JEŘÁBKOVÁ und J. POSPÍŠIL

ČKD Praha, Halbleiterwerk

Eingegangen am 25. Juni 1970

Es wird das Laugen einer Ni-Al- und Ag-Al-Legierung in 7M-KOH in Abhängigkeit von der Teilchengröße, Legierungszusammensetzung und Temperatur beim Laugen untersucht. Die Geschwindigkeit des Prozesses ist anfangs sehr intensiv, später nähert sie sich den Grenzwerten. Durch Vergrößerung der Teilchengröße wird die Extraktionsgeschwindigkeit verlangsamt und es wächst der Gehalt an Restaluminium. Die chemische Zusammensetzung macht sich bei der eine nichtlaugbare Phase enthaltenden Legierung markant geltend. Die Teilchenzusammensetzung der gemahlene Legierung und ihrer beim Laugen herrschenden Geschwindigkeit wird bis zu einem gewissen Grad von der Kristallgröße der Strukturkomponenten beeinflusst. Legierungen mit feinkörniger, polykristalliner Struktur (AgAl) weisen gemahlene Teilchen von homogenerer Zusammensetzung auf und die Unterschiede im Verlauf des Laugens sind weniger markant. Erwartungsgemäß wird der Prozeß von der Temperatur beeinflusst.

Bei den Raney-Legierungen handelt es sich um Zwei- oder Mehrkomponentensysteme eines oder mehrerer katalytisch wirkender Metalle, mit einem weiteren Metall in einem solchen Verhältnis, daß sich das katalytisch nicht aktive Metall in einem geeigneten Reagens leicht löst^{1,2}. Am häufigsten werden Legierungen mit Aluminium herangezogen, und zwar unter ihnen eine Ni-Al-Legierung, die ursprünglich in der organischen Chemie zur Anwendung kam. In neuerer Zeit dienen Ni-Al- und Ag-Al-Raney-Legierungen als Rohprodukt zur Herstellung elektrochemischer Katalysatoren von Elektroden der im alkalischen Medium arbeitenden Brennstoffzellen^{3,4}. Vor dem Einbau in die Elektrode wird die gemahlene Legierung jetzt in der Regel gelaugt. Der Vorgang verläuft bereits bei Normaltemperatur unter Bildung einer erheblichen Wärmemenge sehr intensiv. Die am meisten verwendete Legierung mit Aluminium laugt sich z.B., in Kaliumhydroxidlösungen folgendermaßen aus¹:



Die nachfolgenden Aluminiumwandlungen werden von der Hydroxidkonzentration und Temperatur beeinflusst^{1,5}. Während beispielsweise das Laugen der Ni-Al-Legierung für die Bedürfnisse in der organische Chemie planmäßig nur bis zu einem gewissen Grad vorgenommen wird⁵, muß das Laugen für die Elektrokatalyse bis zum äußersten Grad durchgeführt werden. Im Verlauf des Laugens erfolgt eigentlich Extraktion nur einer Atomart aus dem Kristallgitter, das sich aber nicht umformt, sondern im Gegenteil auch weiterhin seinen ursprünglichen Charak-

ter bewahrt¹. Als Ergebnis zeigt sich das eine gestörte Struktur aufweisende, durch eine Reihe spezifischer Eigenschaften gekennzeichnete Metall. Bei der Beurteilung von einem anderen Gesichtspunkt aus handelt es sich beim Laugen eigentlich um eine absichtlich geleitete, durch Oberflächenverbreiterung, hohe Reagenskonzentration und Temperatur beschleunigte Selektivkorrosion der Legierung, die beispielsweise der Entaluminierung von Aluminiumbronze oder Entzinken von Messing ähnelt⁶⁻⁸.

Die vorliegende Arbeit ist auf die Untersuchung einiger, beim Laugen herrschender Bedingungen für die Herstellung des Raney-Katalysators gerichtet. Der Prozeß wird von der Teilchengröße, der Temperatur, der Reagenskonzentration und vom Mischvorgang beeinflußt. In dieser Mitteilung werden lediglich die ersten zwei Bedingungen bei verschiedener Zusammensetzung der Legierung untersucht. Die übrigen Bedingungen wurden konstant gehalten.

EXPERIMENTELER TEIL

Die verwendeten Legierungen wurden durch Schmelzen hergestellt, ihre Bezeichnung, sowie die chemische und strukturelle Zusammensetzung sind in Tabelle I angeführt. Die Legierungen wurden zerkleinert und gemahlen, die Ag-Al-Legierungen wurden außerdem auch durch Spritzen der Schmelze in Wasser geschieden; als Endstadium der Herstellung wurde das Klassieren auf die erforderliche Teilgröße vorgenommen.

Zum Laugen diente die Menge von 1 g trockener, pulverförmiger Legierung, sie wurde mit 100 ml auf die erforderliche Temperatur erhitzter 7M-KOH-Lösung übergossen und das weitere Laugen wurde im Thermostaten unter freiem Luftzutritt und konstantem Rühren bei 120 Umdr. : : min^{-1} durchgeführt. Der Verlauf des Laugens wurde durch Analysieren der Lösung kontrolliert und ist in Prozenten Aluminium angegeben, die aus der Gesamtmenge des in der Legierung enthaltenen, mit 100% angenommenen Aluminiums ausgelaugt wurden.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Ni-Al-Legierungen

Das Ni-Al-System weist im ganzen sechs Phasen auf, von denen die erste α und letzte ρ als die Grundkomponenten mit niedrigem Gehalt des zweiten Metalls anzusehen sind. Bei den weiteren handelt es sich nur bei der Phase β um eine Verbindung mit konstanter Zusammensetzung und sie entsteht inkongruent beim Erstarren des Gemisches der Schmelze mit den γ Kristallen. Die verbleibenden Phasen γ , δ und ε weisen einen ausgedehnteren Bereich der Zusammensetzung auf. Vom Gesichtspunkt der Herstellung des aktiven Katalysators aus sind β und γ , die beim Erstarren der ungefähr 30 bis 60 Gew.% Nickel enthaltenden Schmelzen existieren⁹, als wichtige Phasen anzusehen.

Zur Untersuchung des Einflusses der Teilchengröße diente die in sechs Fraktionen im Bereich von 0–80 μm klassierte Legierung IV. Wie durch die chemischen Analysen angedeutet wird (Tab. II), stimmt die Zusammensetzung der Fraktionen mit der ursprünglichen Legierung nicht überein, eine Erscheinung, die bereits früher mit

unterschiedlicher Mahlbarkeit der Strukturkomponenten des polykristallinen Systems erklärt wurde⁹; hierbei zeigt sich eine bestimmte Abhängigkeit zwischen der Zusammensetzung der feinkörnigen Fraktionen mit dem Kristall β (NiAl₃) und dem größeren Anteil mit den Kristallen γ (Ni₂Al₃). Die gewählten vier Fraktionen (0–6 μ m, 5–20 μ m, 40–60 μ m und 60–80 μ m) wurden bei 95°C mit dem in Abb. 1 angeführten Ergebnis gelaugt. Bei Beginn des Prozesses ist das Aluminium sehr intensiv gelöst mit nachfolgendem Ausgleich, wo sich der Aluminiumgehalt dem Endwert nähert. Die größeren Anteile der klassierten Legierung laugen sich im Anfangsstadium gleich intensiv wie die feinkörnigen Komponenten, enthalten jedoch größere Mengen restlichen Aluminiums, das gewöhnlich dem Residuum der Phase δ zugesprochen

TABELLE I

Chemische und strukturelle Zusammensetzung der Legierungen

Bezeichnung	Chemische Zusammensetzung Gew. %			Strukturelle Zusammensetzung Vol. %			
	Ni	Ag	Al	$\alpha + \beta$	β	γ	δ
I	50,1	—	49,8	7	33	60	0
II	30,2	—	69,8	40	60	0	0
III	67,0	—	31,9	0	0	0	100
IV	48,2	—	51,5	1	54	45	0
V	—	49,4	50,6				
VI	—	63,2	36,8				

TABELLE II

Vergleich der chemischen Zusammensetzung der strukturellen Komponenten^{1,2} und der Siebanteile⁹ der Legierung IV

Bezeichnung	Strukturelle Komponenten		Siebanteile	
	Ni-Gehalt Gew. %	Mikrohärte HV	Teilchengröße μ m	Ni-Gehalt Gew. %
—NiAl ₃	42	600–700	0–6	41,2
—Ni ₂ Al ₃	59	800–950	2–10	40,7
—NiAl	68	350–500	5–20	48,0
—Ni ₃ Al	87	200–300	12–30	38,6
			40–60	53,9
			40–60	54,1

wird^{10,11}. In den größeren Körnern und beim Laugen bei niedrigeren Temperaturen muß jedoch zufolge der Beschränkung der Transportvorgänge auch die Existenz von Resten gut laugbarer Phasen vorausgesetzt werden. Die vorliegenden Ergebnisse stimmen mit der sporadischen Literaturangabe¹⁰ nicht überein, derzufolge im Bereich der Teilchengröße bis 3 mm kein Unterschied im restlichen Aluminium gefunden wurde.

Der Einfluß der chemischen Zusammensetzung wurde bei den Legierungen I, II und III mit übereinstimmender Korngröße von 40 μm (Abb. 2) untersucht. Legierungen mit 30 und 50 Gew. % Nickel laugen sich sehr intensiv, während die Legierung mit 70 Gew. % Nickel in Kaliumhydroxid praktisch nicht laugbar ist.

Beim Vergleich des Kurvenverlaufs in beiden Abbildungen mit der chemischen und strukturellen Zusammensetzung ergibt sich die Andeutung mehrerer Zusammenhänge. Die Kurven 2 gelten für verschieden gekörnte Fraktionen der Legierung I und IV mit erhöhtem Gehalt an γ -Phase; die Kurve 1 gilt für die feinkörnige Fraktion der Legierung I mit erhöhtem Gehalt an Phase β und für die Legierung II, in der die Phase γ nachweisbar nicht zugegen ist. In Zusammenhang damit müssen die Unterschiede im Kurvenverlauf in Abb. 1 nicht nur durch die unterschiedliche Körnung sondern auch durch die Zusammensetzung der Anteile verursacht werden. Diese Vorstellung wird schließlich auch dadurch unterstützt, daß es sich hier um vier Fraktionen einer Legierung handelt, die bezüglich des Laugens in zwei Gruppen geteilt sind. Auf Grund dieser Ergebnisse liegt also die Vermutung nahe, daß von den verwertbaren Phasen des Ni-Al-Systems die Phase β leichter laugbar ist.

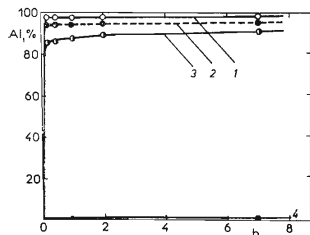


ABB. 1

Zeitabhängigkeit des Laugens der Ni-Al-Legierung IV bei der Temperatur von 95°C
Fraktionen 1 0–6 μm und 5–20 μm ;
2 40–60 μm und 60–80 μm ; t Zeit in Std.

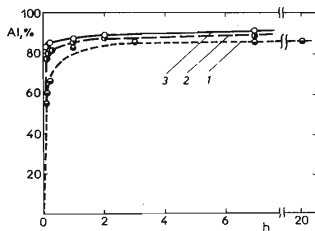


ABB. 2

Zeitabhängigkeit des Laugens von Ni-Al-Legierungen mit verschiedener Zusammensetzung

Legierung 1 II, 95°C, 2 II, 22°C, 3 I, 95°C,
4 III, 95°C, Teilchengröße — 40 μm ; t Zeit in Std.

Die Untersuchungen des Temperatureinflusses wurden in den Legierungen I und II durchgeführt. Der Zeitverlauf ist aus den Kurven in Abb. 2 und 3 ersichtlich. Die Unterschiede in der beim Laugen herrschenden Temperatur zeigen sich weniger bei der Legierung mit 30 Gew. % Ni, die selbst bei Normaltemperatur sehr schnell extrahiert wird (Abb. 2). Die leichtere Laugbarkeit der Phase β erweist sich also auch bei niedrigeren Temperaturen als günstig. Zu diesen Messungen muß bemerkt werden, daß selbst beim Mischen im Thermostaten keine exakte Temperatur gewährleistet werden kann, da sich diese durch Entwicklung von Reaktionswärme möglicherweise ändert.

Ag-Al-Legierungen

Im weiten, 15% Aluminium übersteigenden Konzentrationsbereich enthalten die Ag-Al-Legierungen ein eutektisches Gemisch von γ - und δ -Kristallen. Beim schnellen Abkühlen scheidet sich aus der Schmelze eine überwiegende Menge der Phase δ mit 40% Ag aus und eine kleinere Menge von γ -Kristallen mit dem Maximalgehalt von 15,2 Gew. % Aluminium. Bei den üblichen Kühlverfahren scheidet sich aus der Schmelze stets das eutektische Gemisch beider Kristalle mit veränderlicher Zusammensetzung aus. Wie festgestellt wurde³, ist die γ -Phase mit weniger als 13 Gew. % Aluminium in Alkalihydroxid wenig laugbar. Bei ein eutektisches Gemisch von Kristallen enthaltenden Legierungen erfolgt beim Laugen nicht nur die Zerstörung der an Aluminium reichen Phase δ , sondern auch der γ -Kristalle.

Zwecks Untersuchung des Einflusses der Teilchengröße der gemahlene Legierung und der Art des Scheidungsverfahrens stehen die Angaben für die Legierungen V und VI zur Verfügung, die in drei Anteile ($-40\ \mu\text{m}$, $40-60\ \mu\text{m}$ und $60-100\ \mu\text{m}$) klassiert und bei der Temperatur von 95°C wiederum gelaugt wurden. Wie vor allem gezeigt wird, erfolgen beim Mahlen keine ähnlichen Veränderungen, die bei den Ni-Al-Legierungen beobachtet wurden; die chemischen Zusammensetzung aller Körnungsanteile stimmt mit der Zusammensetzung der Legierung überein. Es wurde

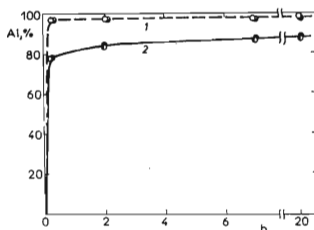


ABB. 3

Zeitverlauf des Laugens der Ni-Al-Legierung I bei verschiedenen Temperaturen

1 22, 2 50, 3 95°C ; t Zeit in Stunden.

zwar nur die Fraktion $-40\ \mu\text{m}$ analysiert, auf Grund der Form der Körnungskurve enthielt sie jedoch eine erhebliche Menge feinkörniger Komponenten, die sich durch ihre Zusammensetzung äußern müßten.

Die Geschwindigkeit des Laugens ist beträglich, der Zeitverlauf ist analog dem bei den Ni-Al-Legierungen. Die Teilchengröße äußert sich erwartungsgemäß, die Extraktionsgeschwindigkeit verlangsamt sich mit dem Anwachsen des Kornes. Bei der Legierung VI gehen beispielsweise bereits nach 15 Minuten bei der Fraktion $-40\ \mu\text{m}$ 94,4% Al, bei der Fraktion $60-100\ \mu\text{m}$ 92,8% Al in die Lösung über. Nach 420 Minuten werden bereits 98,2%, ggf. 93,9% Al ausgelaut. Diese Feststellung gilt nur bei durch Spritzen vorbereiteten Anteilen, während beim Mahlen Änderungen, offensichtlich Oberflächenoxydation, erfolgten, deren Intensität mit der sinkenden Teilchengröße wächst. Als Ergebnis ist ein umgekehrter Trend bei der Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Laugens zu erkennen, der bei der Legierung VI beobachtet wurde, bei der sich nach 15 Minuten 83,1% Al aus der Fraktion $-40\ \mu\text{m}$, 89,4% Al aus der Fraktion $40-60\ \mu\text{m}$ und schließlich nach 420 Minuten 90,9%, ggf. 94,4% Al auslaugen. Dies kann entweder durch anfängliches langsames Lösen der Aluminiumoxide im alkalischen Medium oder durch die zu deren Zerstörung und Durchdringung der Kaliumhydroxidlösung zur bloßgelegten Metalloberfläche erforderlichen Zeitdauer verursacht werden.

Auf den Einfluß der chemischen Legierungszusammensetzung wurde aus dem Verlauf des Laugens beider, durch Spritzen in Wasser geschiedener Legierungen geurteilt. Intensiver verläuft die Extraktion bei der Legierung V, deren feinkörnige Anteile sich bei 95°C fast vollständig auslaugen (99,2% Al nach 15 min). Der Unterschied im Laugen beider Legierungen ist nicht von Belang.

Die Tatsache, daß die Geschwindigkeit des Laugens weder von der Teilchengröße noch von der Zusammensetzung der Legierung beeinflußt wird, deutet darauf hin, daß das System mit feinkristalliner eutektischer Struktur abweichend von der grobkörnigen polykristallinen Struktur gelaugt wird. Die beobachteten Unterschiede zwischen Ni-Al- und Ag-Al-Legierungen könnten gerade durch die unterschiedliche Kristallgröße der Strukturphasen erklärt werden. Aber auch die bei Ni-Al-Legierungen festgestellten Abweichungen gegenüber den Literaturangaben¹⁰ können mit der unterschiedlichen Kristallgröße, d.h. mit Abweichungen bei der Legierungsherstellung erklärt werden. Die feinkristalline Ni-Al-Legierung muß beim Mahlen nicht so klassiert werden, wie dies im Vorhergehenden angedeutet wurde, und als Ergebnis zeigt sich dann eine übereinstimmende Zusammensetzung der Fraktionen und deren gleichartiges Lösen.

Der Temperatureinfluß auf das Laugen wurde bei der Fraktion $-40\ \mu\text{m}$ der gespritzten Legierung V und der gemahlten Legierung VI untersucht. Die erstere wird selbst bei Normaltemperatur sehr intensiv ausgelaut, und zwar nach 15 Minuten 94,4% Al, nach 420 Minuten 97,8% Al, während bei der gemahlten Legierung der Temperatureinfluß erheblich ist, und zwar nach 15 Minuten 80,6% Al, nach

420 Minuten 82,3% Al. Durch den anormalen Oberflächenzustand wird das Lösen gehemmt.

Kinetische Bewertung

Bei der Zeitabhängigkeit des Laugens beider pulverförmiger Legierungen können zwei Etappen unterschieden werden. Während der ersten, die verhältnismäßig kurze Zeitdauer von einigen Minuten dauernden Etappe geht eine überwiegende Menge Aluminium in die Lösung über, in der zweiten nimmt das Laugen langsamer seinen Fortgang. Im ganzen genommen wird die Geschwindigkeit des Laugens im relativ geringen Maß von der Temperatur beeinflusst.

Die quantitative Auswertung der Ergebnisse ist schwierig, da selbst bei Verwendung eines Thermostaten eine konstante Temperatur nicht gewährleistet ist. Mit Rücksicht auf den spontanen Verlauf während der ersten Augenblicke des Vorgangs ist darüberhinaus die Kontrolle des Anfangsstadiums schwierig. Der Gesamtcharakter des Verlaufs deutet auf einen parabolischen Prozeß hin, dessen Erfassung durch eine entsprechende kinetische Gleichung mit Hilfe üblicher Verfahren nicht gelang. Es konnte jedoch die scheinbare Aktivierungsenergie des Prozesses bestimmt werden. Allgemein ist die Lösungsgeschwindigkeit sowohl von der Temperatur als auch vom Grad des Kornauslaugens abhängig, $r = k_1 L$, wo k_1 nach der Beziehung von Arrhenius von der Temperatur abhängig ist und L den Term des Einflusses des beim Laugen erreichten Grades vorstellt. Durch Vergleich der Geschwindigkeiten des Laugens, die für den gleichen Restgehalt an Aluminium abgelesen wurden, kann der Term L konstant gehalten und damit sein Einfluß ausgeschieden werden. Für die Geschwindigkeit des Laugens gilt $r = dc/dt$; mit Rücksicht darauf, daß die Abhängigkeit des Grades des Aluminiumauslaugens von der Zeit in der zweiten Etappe bereits nicht mehr besonders gekrümmt ist, kann die Derivation durch das Differential ersetzt und es kann also $\ln(\Delta c/\Delta t) = B - E_{\text{scheinb.}}/RT$, wo $B = \ln A + \ln L$, geschrieben werden. Aus der linearen Abhängigkeit kann auf bekannte Weise die scheinbare Aktivierungsenergie $E_{\text{scheinb.}}$ bestimmt werden. Die Abhängigkeiten wurden für die Legierungen I und VI konstruiert, die berechneten $E_{\text{scheinb.}}$ -Werte sind niedrig und bewegen sich in Grenzen von 4–7 kcal mol⁻¹; dies zeugt davon, daß als Leitvorgang des Laugens – zumindest für das langsamere Stadium – auf Grund sämtlicher Voraussetzungen die erwartete Diffusion und nicht der chemische Vorgang anzusehen ist. Wahrscheinlich handelt es sich um einen Diffusionsvorgang im Innern der ein kompliziertes Porensystem vorstellenden Metallkörner, der den Austausch des erschöpften Elektrolyten und das Wegschwemmen der Reaktionsprodukte erschwert.

LITERATUR

1. Fasman A. B., Sokolskij D. V.: *Struktura i Fizikochimičeskije Svojstva Skeletnych Katalysatorov*. Alma Ata 1968.
2. Vielstich W.: *Brennstoffelemente*. Verlag Chemie, Weinheim 1965.
3. Justi W., Winsel W.: *Kalte Verbrennung*. Steiner Verlag, Wiesbaden 1962.
4. von Sturm F., Cnobloch H., Nischik H., Marchetto M.: Internationales Symposium der Brennstoffelemente, Dresden 1967.
5. Bogoslowskij B. M., Zazaková Z. S.: *Skelettkatalysatoren in der Organischen Chemie*. Verlag d. Wissenschaften, Berlin 1960.
6. Tödt F.: *Korrosion und Korrosionsschutz*. W. de Gruyter, Berlin 1955.
7. Schussler N. W., Napolitan A. R.: *Corrosion* 12, 107 t (1956).
8. Gleckman C. W., Swandby R. K.: *Corrosion* 17, 144 t (1961).
9. Smrček K., Ministr Z.: *Metalloberfläche* 25, 195 (1971).
10. von Sturm F., Richter G.: *Electrochim. Acta* 10, 1169 (1965).
11. Jandera J., Smrček K., Ministr Z.: *Troisièmes journées int. d'étude des piles à combustible*, Bruxelles 1969.
12. Stempel G.: *Nickel Ber.* 24, 22 (1966).

Übersetzt von K. Grundfest.