

INTERACTION MECHANISM OF THE HYDROGENATION COMPOUND NiZr WITH OXYGEN

V.G.Chuprina, I.M.Shalya, I.I.Karpikov

Frantsevich Institute for Problems of Material Science of NASU,
3 Krzivanovsky St, Kiev, 03142, Ukraine

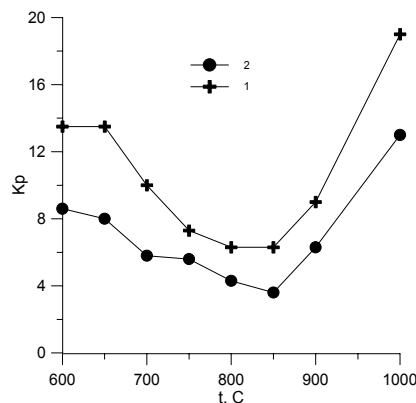
Interaction of the intermetallide NiZr with oxygen was studied in the interval 500-1000°C by means of thermogravimetry and metallographic methods. Also X-ray layer-by-layer phase analysis of oxidation products was carried out. Oxidability $q = \Delta P/S$, where ΔP is weight addition, S is an initial flat area of the sample was determined. Oxidation kinetics is generally described by means of parabolic equation $q^2 = k_p \tau$ where k_p is a parabolic oxidation constant.

At low temperatures (500-600°C) as far as in an initial stage interaction process passes in a kinetic regime, is controlled by oxide-building processes and is approximated by linear equation. NiO, ZrO_{2-k} (cubic modification), Ni and Ni₅Zr are present on the surface.

Parabolic oxidation occurs after the formation of the continuous oxide layer in which in due course grains of ZrO₂ (monoclinic modification) appear. At the $t \leq 800^\circ\text{C}$ the process is controlled by oxygen diffusion to the border oxide scale-alloy and due to the cross diffusion of Ni⁺² a thin layer of NiO appears on the surface. At the $t > 800^\circ\text{C}$ the oxidation mechanism changes: also the diffusion of Zr⁺⁴ to the outside surface of the oxide scale appears. Because of that it's outside layer enriches with zirconium dioxide (of both modifications). Then the next disposition of the phase components at the oxide scale thickness is characteristic:

1. NiO + ZrO_{2-k} + ZrO_{2-mon}
11. NiO + ZrO_{2-mon} + Ni
111. ZrO_{2-mon} + Ni + Ni₅Zr
- 1V. Ni + Ni₅Zr + NiZr

On the next stages the first level (under the initial surface) grows due to the Ni⁺² and Zr⁺⁴ cross diffusion, the second layer grows due to the oxidation of the third level and the fourth layer (underscale) renews mainly as a result of the zirconium exit into the oxide scale.



The dependence of oxidation parabolic speed constant K , $\text{mg}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{h}$ on temperature (t°, C): 1 - after two hours, 2 - after eight hours

Characteristics of NiZr parabolic oxidation are as follows:

1) Reduction of the speed constant (at the $t = \text{const}$) due to the oxide scale sticking is observed.

2) Oxidation process decelerates (figure) with the temperature increase from 600 to 850°C. It is caused by the appearance of the ZrO_{2-mon} oxide scale in inside layers and by the formation of oxygen vacancies' associates in this scale, obstructing the oxygen diffusion. The increasing number of oxygen vacancies in the ZrO_{2-mon} cell due to the solution of Ni⁺² in it can facilitate the process.

3) At the $t > 850^\circ\text{C}$ oxidation speed increases (figure) facilitated by active growth of ZrO_{2-mon} grains in oxide scale's upper layers. It results in their embrittlement and in the reduction of their protective properties.

МЕХАНИЗМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С КИСЛОРОДОМ ВОДОРОДОПОГЛОЩАЮЩЕГО СПЛАВА NiZr

Чуприна В.Г., Шаля И.М., Карпиков И.И.

Институт проблем материаловедения им И.Н.Францевича НАНУ,
ул.Кржижановского,3, Киев, 03142, Украина

Взаимодействие с кислородом интерметаллида NiZr изучали в интервале температур 500-1000°C с применением гравитометрической и металлографической методик. Также проводили рентгеновский послойный фазовый анализ продуктов окисления. Определяли окисляемость $q = \Delta P / S$, где ΔP привес в мг, S - исходная площадь образца в см^2 . Кинетика окисления, в основном, описывается параболическим уравнением $q^2 = K_p \tau$, где K_p - константа скорости параболического окисления.

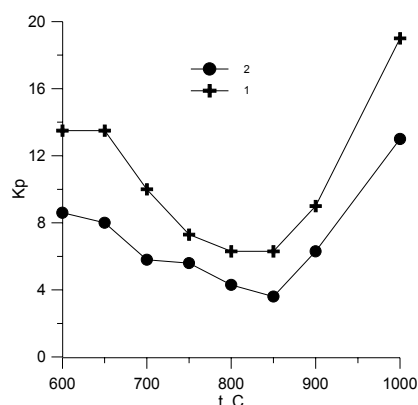
При низких температурах (500-600°C), а также на начальных стадиях процесс взаимодействия протекает в кинетическом режиме, контролируется процессом оксидообразования и описывается линейным временным законом. На поверхности присутствуют NiO, ZrO₂-k (кубическая модификация), Ni и Ni₅Zr.

Параболическое окисление наступает после формирования сплошного оксидного слоя, в котором со временем появляются и зерна ZrO₂-мон (моноклинная модификация). При $t \leq 800^\circ\text{C}$ процесс контролируется диффузией кислорода к границе окалина - сплав, а благодаря встречной диффузии Ni⁺² на поверхности окалина появляется тонкий слой NiO. При $t > 800^\circ\text{C}$ механизм окисления меняется: появляется также и диффузия Zr⁺⁴ к поверхности окалина, от чего ее внешний слой обогащается диоксидом циркония (обоих модификаций). Тогда характерным является следующее расположение фазовых составляющих по толщине окалина.

1. NiO + ZrO₂-k + ZrO₂-мон
11. NiO + ZrO₂-мон + Ni
111. ZrO₂-мон + Ni + Ni₅Zr
- 1V. Ni + Ni₅Zr + NiZr

На последующих стадиях I слой (над первоначальной поверхностью) растет благодаря встречной диффузии Ni⁺² и Zr⁺⁴, II слой растет благодаря окислению третьего слоя, а IV слой (подокалина) обновляется

вследствие преимущественного ухода в окалину циркония.



Зависимость константы скорости параболического окисления $K_p, \text{мг}^2/\text{см}^4 \cdot \text{час}$ от температуры ($t^\circ\text{C}$): 1 - после двух часов, 2 - после восьми часов окисления.

Отметим характерные особенности параболического окисления NiZr.

1) со временем (при $t = \text{const}$) вследствие спекания окалина происходит заметное уменьшение скоростной константы: $K_{p2} < K_{p1}$,

2) с увеличением температуры от 600 до 850°C процесс окисления замедляется (рисунок). Обусловлено это появлением во внутренних слоях окалина ZrO₂-мон и формированию в ней ассоциатов кислородных вакансий, препятствующих диффузии кислорода. Способствовать этому может рост числа кислородных вакансий в решетке ZrO₂-мон вследствие растворения в ней Ni⁺².

3) При $t > 850^\circ\text{C}$ возрастает скорость окисления (рисунок), чему способствует активный рост зерен ZrO₂-мон в верхних слоях окалина, что ведет к их охрупчиванию, к снижению их защитных свойств.