

INTERACTION OF HYDROGENATING NiZr COMPOUND WITH OXYGEN AT LOW TEMPERATURE

V.G.Chuprina, I.M.Chalya

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

The changes in the surface condition of NiZr after its interaction with atmospheric oxygen at 400-600°C were studied. The alloy was melted in arc furnace and homogenized at 1000°C during 50 hours. Produced columns with the ~1 mm diameter were oxidized on the air and roentgenographed in the case of Debay-type (cassette diameter 150mm) in the copper radiation. The X-ray investigations of the oxidized surface and also after the removal of the outside layer of certain thickness (Δd) were taken.

After one hour of oxidation at 400°C except NiZr lines faint slow reflection from NiO and cubic modification of zirconium dioxide ZrO₂-k were fixed on the X-ray films of the oxidized surface.

With the rise of temperature to 500°C (1 hour) rentgenographic picture changes, as the table, where there are values of $\sin^2 \theta$ (θ - Dregg's coner) for each reflection and its relational intensity I/I_0 , measured by sight with ten-point scale. NiO and ZrO₂-k lines intensity rises and reflections from Ni and Ni₅Zr appear on the X-ray photographs. After removal of the layer $\Delta d \sim 0,01$ mm reflections from oxides are absent and on the $\Delta d \sim 0,02$ mm depth only NiZr lines are fixed. These data attest that even after the first hour of the oxidation at 500°C the alloy surface depletes for zirconium and Ni+Ni₅Zr eutectic appears. Similar process is also observed after oxidation at 600°C. And only after $\tau > 1$ hour grains of ZrO₂-m monoclinic modification in addition to NiO, ZrO₂-k, Ni и Ni₅Zr appear on the alloy surface.

X-ray phase analysis results of the NiZr surface
oxidized at 500°C during one hour

$\Delta d = 0$		$\Delta d \sim 0,01$ mm (hkl), fase		
$\sin^2 \theta$	I/I_0	$\sin^2 \theta$	I/I_0	
-	-	0,0628	5	(02) NiZr
0,0682	2	-	-	(111) ZrO ₂ -k
0,0920	2	-	-	(200) ZrO ₂ -k
0,1022	5	-	-	(111) NiO
-	-	0,1070	2	(220) Ni ₅ Zr
-	-	0,1153	2	(130) NiZr
-	-	0,1326	3	(041) NiZr
0,1379	6	-	-	(200) NiO
-	-	0,1407	5w	(002) NiZr
0,1447	3	0,1455	1w	(111)Ni, (311)Ni ₅ Zr, (131)NiZr
0,1809	2	-	-	(220) ZrO ₂ -k
0,1913	1	0,1917	1	(200) Ni
0,2167	4	0,2177	2	(400) Ni ₅ Zr
-	-	0,2373	1	(142) NiZr
0,1508	3w	0,2532	2w	(113)ZrO ₂ -k, (311)Ni ₅ Zr, (061) NiZr
0,2727	5w	-	-	(220)NiO, (222) ZrO ₂ -k
0,3216	6w	0,3218	1	(422)Ni ₅ Zr, (240) NiZr
0,3666	1	-	-	(400) ZrO ₂ -k

Conclusions

Dosed oxidation of NiZr alloy surface promotes the increase of its hydrogenation speed due to the formation of additional catalytic centers of hydrogen dissociation in the form of metallic nickel on the surface.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ С КИСЛОРОДОМ ВОДОРОДОПОГЛОЩАЮЩЕГО СПЛАВА NiZr ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Чуприна В.Г., Шаля И.М.

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

Изучали изменение состояния поверхности NiZr после ее взаимодействия с кислородом воздуха при 400-600°C. Сплав выплавляли в дуговой печи и гомогенизировали при 1000°C в течение 50 часов. Изготовленные столбики диаметром ~ 1мм окисляли на воздухе и рентгенографировали в камере типа Дебая (диаметр кассеты 150мм) в медном излучении. Снимали рентгенограммы с окисленной поверхности а также после снятия внешнего слоя определенной толщины (Δd). После одного часа окисления при 400°C на рентгенограммах окисленной поверхности кроме линий NiZr фиксируются слабые отражения от NiO и кубической модификации диоксида циркония ZrO₂-k.

С повышением температуры до 500°C ($\tau=1$ час) рентгенографическая картина меняется, о чем свидетельствует таблица, в которой помещены для каждого отражения значения $\text{Sin}^2\theta$ (θ - брегговский угол) и его относительные интенсивности I/I_0 , измеренные визуально по десятибальной шкале. На этих рентгенограммах возрастает интенсивность линий NiO и ZrO₂-k и появляются отражения от Ni и Ni₅Zr. После снятия слоя $\Delta d \sim 0,01$ мм отражения от оксидов отсутствуют, а на глубине $\Delta d \sim 0,02$ мм фиксируются лишь линии NiZr. Эти данные свидетельствуют о том, что уже после первого часа окисления при 500°C поверхность сплава обедняется цирконием и появляется эвтектика Ni + Ni₅Zr. Подобное наблюдается и после окисления при 600°C. И лишь при $\tau > 1$ час на поверхности сплава кроме NiO, ZrO₂-k, Ni и Ni₅Zr появляются зерна моноклинной модификации ZrO₂-m.

Результаты рентгеновского фазового анализа
поверхности NiZr, окисленной при 500°C в
течение одного часа

$\Delta d = 0$		$\Delta d \sim 0,01$ мм (hkl), фазы		
$\text{Sin}^2\theta$	I/I_0	$\text{Sin}^2\theta$	I/I_0	
-	-	0,0628	5	(02) NiZr
0,0682	2	-	-	(111) ZrO ₂ -k
0,0920	2	-	-	(200) ZrO ₂ -k
0,1022	5	-	-	(111) NiO
-	-	0,1070	2	(220) Ni ₅ Zr
-	-	0,1153	2	(130) NiZr
-	-	0,1326	3	(041) NiZr
0,1379	6	-	-	(200) NiO
-	-	0,1407	5ш	(002) NiZr
0,1447	3	0,1455	1ш	(111)Ni, (311)Ni ₅ Zr, (131)NiZr
0,1809	2	-	-	(220) ZrO ₂ -k
0,1913	1	0,1917	1	(200) Ni
0,2167	4	0,2177	2	(400) Ni ₅ Zr
-	-	0,2373	1	(142) NiZr
0,1508	3ш	0,2532	2ш	(113)ZrO ₂ -k, (311)Ni ₅ Zr, (061) NiZr
0,2727	5ш	-	-	(220)NiO, (222) ZrO ₂ -k
0,3216	6ш	0,3218	1	(422)Ni ₅ Zr, (240) NiZr
0,3666	1	-	-	(400) ZrO ₂ -k

ВЫВОДЫ

Дозированное окисление поверхности сплава NiZr способствует увеличению скорости его гидрирования вследствие формирования на поверхности дополнительных каталитических центров диссоциации водорода в виде металлического никеля.