ՏԱՅԱՍՏԱՆԻ ՏԱՆՐԱՊԵՏՈԻԹՅԱՆ ԳԻՏՈԻԹՅՈԻՆՆԵՐԻ ԱՉԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA

՝Հայաստանի քիմիական հանդես

Химический журнал Армении 67, №1, 2014 Chemical Journal of Armenia

УДК 541.127+546.74+546.217

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ НАЧАЛЬНЫХ СТАДИЙ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ НИКЕЛЯ

А. Г. АВЕТИСЯН¹, А. А. ЧАТИЛЯН¹ и С. Л. ХАРАТЯН^{1,2}

¹Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Республики Армения Армения, Ереван, 0014, ул. П. Севака, 5/2 ² Ереванский государственный университет Армения, Ереван, 0025, ул. А. Манукяна, 1 E-mail: arpie_avetisyan@rocketmail.com

Поступило 29 I 2014

Электротермографическим методом исследованы кинетические закономерности начальных стадий окисления никелевой проволоки на воздухе в температурном интервале 1100-1500°С. Установлено образование однофазной диффузионной зоны NiO, рост которой описывается известным из реакционной диффузии кинетическим уравнением параболического типа. Определены значения параболических констант привеса и роста оксидного слоя и их температурные зависимости. Для энергии активации процесса окисления никеля получено значение 180±5 кДж/моль.

Рис. 6, табл. 2, библ. ссылок 20.

Начальный этап окисления металлов характеризуется максимальными скоростями и порой имеет определяющую роль для всего дальнейшего процесса газовой коррозии. Вследствие этого знание основных кинетических закономерностей получения тонких оксидных пленок имеет большое научное и практическое значение. Это в полной мере относится и к окислению никеля, одного из важных конструкционных материалов, широко применяющегося в производстве специальных сталей и сплавов, которые отличаются жаропрочностью, высокими механическими, антикоррозионными, магнитными, электрическими и термоэлектрическими свойствами. Поэтому исследование кинетики окисления никеля в разных окислительных средах, особенно на начальных этапах процесса, представляет особый практический интерес.

В ранних работах [1-3] исследованы закономерности окисления никелевых пластин различной толщины в достаточно широком температурном интервале. Выяснен ряд существенных вопросов процесса окисления. В частности, показано, что в широком диапазоне изменения парциального давления кислорода образуется только одна оксидная фаза NiO. В [1,2,4,5] установлено, что рост оксидного слоя описывается параболическим законом. В некоторых работах определены значения кинетических и диффузионных параметров процесса окисления [2-8]. В работах [6-9] исследована диффузионная подвижность никеля [6-8] и кислорода [9] в NiO. Показано, что в решетке полупроводникового окисла NiO диффундируют ионы никеля и кислорода, а коэффициент диффузии никеля на несколько порядков превосходит коэффициент диффузии кислорода в NiO [9]. Это обусловлено тем, что несмотря на то, что атомный радиус никеля почти в два раза больше радиуса атома кислорода, однако в случае ионных радиусов имеет место обратная картина.

В работе [4] исследована кинетика окисления пластин никеля высокой чистоты от 500 до 1300°С в диапазоне давлений кислорода $1 \times 10^{-4} - 1$ *амм* и обобщены имеющиеся обширные экспериментальные данные и предложенные модели для объяснения механизма окисления Ni в диапазоне температур 500-1400°С. Отмечается, что механизм высокотемпературного окисления Ni при T>1100°С хорошо установлен: скорость окисления определяется объемной диффузией, в то время как зернограничная диффузия играет определенную роль только при низких температурах [10,11]. Окисление никеля при температурах выше 1100°С описывается параболическим законом. Значения энергии активации, определенные для этих температур, достаточно близки и лежат в диапазоне 220-250 *кДж/моль*. Растущий при T>1100°С оксидный слой достаточно плотный, состоит из столбчатых зерен.

По мере снижения температуры окисления (T<1000°C) кинетика постепенно меняется: скорость окисления как функция времени падает быстрее по сравнению с параболическим законом [12]. В [13] установлено, что скорость окисления Ni в этом диапазоне температур сильно зависит от предварительной обработки металла перед окислением.

В работах последних лет, паралельно с компактными образцами [4,5], использованы также порошки и нанопорошки никеля разной дисперсности [14-16]. Выявлено существенное влияние размера частиц, особенно в наноразмерной области, на кинетические параметры окисления. Так, при окислении нанопорошков никеля для энергии активации получены более низкие значения: от 54 до 10.5 *кДж/моль* (табл.1) [14] по сравнению с компактными образцами. Последнее может быть обусловлено изменением лимитирующей стадии брутто-процесса, а именно, переходом процесса из диффузионного режима в кинетический при значительном уменьшении характерного размера образцов [17]. Однако, несмотря на наличие большого числа работ по кинетике окисления Ni, ряд вопросов остается невыясненным. В имеющихся работах в основном исследована брутто-кинетика процесса при длительном окислении никеля. Это, по-видимому, обусловлено сложностью проведения тонких кинетических экспериментов при высоких температурах и в условиях быстрого протекания реакции.

Таблица 1

Образцы для исследований	Среда	Температур- ный интервал, Т°С; время измере- ний	Метод иссле- дования	Кинетический закон, параметры Е (<i>қДж моль⁻¹</i>)	Ссыл- ка
пластины Ni толщиной 0.13 <i>мм</i>	кислород, 0.1 <i>атм</i>	400-750 t=3 <i>мин</i> -32 ч	микрограви- метрия	параболический 172.5	[1]
пластины Ni толщиной 0.15 <i>мм</i>	кислород, до 1 <i>атм</i>	900-1400 t=2- 40 y	термограви- метрия	параболический 182.5	[2]
поликристал- лический и монокристал- лический NiO	воздух	1000-1400 t=0.5-15 <i>y</i>	диффузия ра- диоактивного ⁶³ Ni в NiO	185	[6]
кристаллы NiO, спеченные таблетки NiO	Ar+CH ₄ (90:10)	740-1400	диффузия ра- диоактивного ⁶³ Ni в NiO	234.5	[7]
пластины Ni толщиной 2 <i>мм</i>	воздух	1100-1470 t=5-100 <i>y</i>	диффузия ра- диоактивного ⁶³ Ni в NiO, послойный анализ	191	[8]
пластины Ni толщиной 0.5 <i>мм</i>	кислород, 1x10 ⁻⁴ — 1 <i>атм</i>	500-1400 t=1 <i>мин</i> -200 ч	масс-спектор- метрия, тер- могравиме- рия	параболический 220-250	[4]
пластины Ni толщиной 0.1 и 1 <i>мм</i>	кислород, 0.075-750 <i>Торр</i>	1100-1400 t=5-50 y	микротермо- гравиметрия	параболический 239	[5]
наночастицы Ni 40-96 <i>нм</i>	кислород	400-700		54 (96нм), 35 (40нм)	[14]
		700-1100		17.3 (96нм) 10.5 (40нм)	

Сводные литературные данные по кинетике окисления никеля

Таким образом, известные в литературе работы в основном относятся к условиям продожительного реагирования. Работы, посвященные начальным этапам окисления, особенно в высокотемпературном диапазоне, отсутствуют. В настоящей работе поставлена цель исследовать кинетические закономерности начальной стадии окисления никеля в воздухе, имея в виду важную научную и практическую значимость вопроса.

Методика эксперимента

Исследования кинетики окисления никелевой проволоки в атмосфере воздуха проводились электротермографическим методом [18] на усовершенствованной быстродействующей сканирующей электротермографической установке, управляемой персональным компьютером. В качестве исходного материала использовалась никелевая проволока (НП-2, ГОСТ 2179-75, чистота 99.5%) диаметром 100 мкм и рабочей длиной 8.5 см. Последняя программированно нагревалась в атмосфере воздуха, прямым пропусканием постоянного электрического тока. При выбранном режиме нагрева образцов приблизительно по истечении 0.03 с устанавливалось заданное значение температуры проволоки, которое далее автоматически поддерживалось постоянным. Длительность опытов составляла от 0.1 с до нескольких минут. Компьютерный контроль обеспечивал не только постоянство температурного режима нагрева, но и непрерывную автоматическую регистрацию и обработку экспериментальных данных (температура нити, электрическая мощность, выделяемая на нити, электросопротивление и т.д.).

Температура нагретого образца определялась с помощью стационарного уравнения теплового баланса металлической проволоки, нагреваемой электрическим током:

 $W = \alpha (T_{\rm ct.} - T_0),$

где W — выделяемая на проволоке электрическая мощность, T₀ — температура окружающей газовой среды (в данном случае T₀=20°C). Коэффициент α определяет интенсивность теплоотдачи от поверхности проволоки в окружающую среду и зависит от температуры и геометрических параметров проволоки, состава среды и не зависит от материала проволоки. Значения коэффициента α на воздухе были определены с использованием эталонной платиновой проволоки идентичных геометрических размеров, основываясь на известной зависимости ее электрического сопротивления от температуры [19].

Для определения степени окисления никелевых проволок все образцы были взвешены до и после опытов на разных этапах взаимодействия. Гравиметрические исследования проводились с помощью аналитических весов марки "ВЛР-20г" с точностью взвешивания 10⁻⁵ г при весе образцов ~10⁻² г.

Фазовый состав диффузионной зоны определялся методом рентгенофазового анализа на дифрактометре "DRON-3.0".

Для проведения металлографических исследований образцов были изготовлены поперечные микрошлифы. Для этого отрезки исследуемых нитей длиной 10-15 *мм* помещались в цилиндрическую форму из металла и заливались эпоксидной смолой. После затвердевания смолы образцы шлифовались и полировались на плотной бумаге с применением алмазных паст ACM разной дисперсности. После окончательной полировки пастой марки "ACM1/0" и травления (65% раствор HNO₃) проводились исследования микроструктуры и измерения толщины образовавшихся фаз с помощью оптического ("Jenavert", Carl Zeiss Yena) и сканирующего электронного (СЭМ "BS-300", Tesla) микроскопов. Кроме поперечного сечения, исследовалась также поверхность реагировавших образцов.

Результаты и их обсуждение

Согласно фазовой диаграмме состояния системы Ni – O₂ [20], кислород не растворяется в никеле и не образует твердого раствора. В системе известны две оксидные фазы. Фаза NiO представляет собой практически стехиометрическое соединение, т.е. фактически не имеет области гомогенности. О фазе Ni₂O₃ в литературе имеются скудные сведения, и она часто не представляется на фазовой диаграмме.

На рис. 1 приведены микрофотографии поперечного сечения никелевой проволоки на различных этапах окисления.



Рис. 1. Микрофотографии поперечного сечения никелевой проволоки, окисленной при T=1300°C: а – исходный образец; б,в,г – фрагменты при различных временах реагирования; б – t= 120, в – 300, г – 540 *с*.

Как видно из рисунка, при окислении никеля формируется плотный, однородный, без существенных макроскопических дефектов и хорошо сцепленный с металлической основой диффузионный слой, который имеет достаточно симметричную границу с металлической сердцевиной. Последний факт указывает на объемный механизм диффузии, о чем было отмечено и в работах [1,9].

С помощью рентгенофазового анализа образовавшийся слой идентифицирован (рис. 2) как оксид состава NiO.



Рис. 2. Рентгенограмма окисленной при T=1400°C, t=120 с никелевой проволоки.

Электронно-микроскопическим методом были исследованы также поверхности образцов на разных этапах взаимодействия (рис. 3).



Рис. 3. Поверхности никелевых проволок до (а) и после (б,в) окисления при T=1300°C: б – t=180, в – 540 с.

Исследования показали, что при малых степенях окисления поверхность никелевой проволоки достаточно гладкая. С увеличением степени окисления наблюдаются значительные изменения морфологии поверхности образца. На начальных этапах процесса формируются мелкозернистые кристаллы, которые с увеличением продолжительности окисления постепенно увеличиваются и при t=540 *с* достигают размеров 3-5 *мкм* (рис. 3в).

Полученные кинетические кривые привеса и роста толщины оксидного слоя NiO при разных температурах (рис. 4a, б) показали, что окисление никеля во всем исследованном интервале температур протекает с характерным диффузионным автоторможением. Обработка полученных данных в координатах ($\Delta m/S$)² – t и δ^2 -t (где Δm – прирост массы образца, δ – толщина оксидного слоя никеля) указывает на выполнение известного из диффузионной кинетики параболического закона: ($\Delta m/S$)² = kt и δ^2 =k_{δ}t (рис. 5a,6).



Рис. 4. Зависимости изменения массы никелевой проволки (а) и толщины оксидного слоя NiO (б) при разных температурах окисления, °C: 1 – T=1160, 2 – 1300, 3 – 1400, 4 – 1480.



Рис. 5. Квадраты привеса никелевой проволоки (а) и толщины оксидного слоя NiO (б) при разных температурах окисления, °C: 1 – T=1160, 2 – 1300, 3 – 1400, 4 – 1480.

Значения параболических констант изменения массы никелевой проволоки и роста толщины оксидного слоя NiO, определенные из кинетических кривых (рис. 5), приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения параболических констатнт окисления никеля

T, °C	К _δ , <i>мкм²/с</i>	$K_{\Delta m}$, $\mathcal{M2}^2 / \mathcal{CM}^4 \cdot \mathcal{C}$
1160	0.037	0.0007
1200	0.0741	0.0013
1300	0.2091	0.0034
1400	0.3169	0.0061
1480	0.7288	0.0113

На рис. 6 приведены температурные зависимости параболических констант окисления никеля в координатах lnk – 1/Т. Как видно из рисунка, имеет место хорошее спрямление.



Рис. 6. Температурные зависимости параболических констант роста слоя NiO (а) и привеса образца (б).

Обработкой результатов данных рис. 6 для температурной зависимости параболических констант получены следующие выражения:

> $k_{\delta} = 1.78 \cdot 10^{-3} \cdot \exp(-184/\text{RT}) \ cm^2/c$ $k_m = 1.86 \cdot 10^{3} \cdot \exp(-176/\text{RT}) \ c^2/cm^4 \cdot c$,

где значения энергий активации выражены в кДж/моль

Как следует из приведенных в табл. 1 данных, энергия активации параболичемкого окисления никеля, определенная для разных температурных областей, лежит в диапазоне 172-250 *кДж/моль*. Можно утверждать, что полученный в настоящей работе результат сопоставим с литературными данными, полученными для компактных образцов никеля при продолжительном реагировании.

Таким образом, установлено, что при окислении никеля в воздухе в температурном интервале 1100-1500°С с самого начала процесса формируется однофазная диффузионная зона, состоящая из оксида NiO, рост которого описывается известным параболическим законом. Определены параболические константы привеса и роста оксидного слоя NiO. С учетом приведенных выше значений энергий активации для роста слоя и привеса для энергии активации процесса окисления никеля можно принять среднее значение E=180±5 кДж/моль.

ՆԻԿԵԼԻ ԲԱՐՁՐ ՋԵՐՄԱՍՏԻՃԱՆԱՅԻՆ ՕՔՍԻԴԱՑՄԱՆ ՍԿԶԲՆԱԿԱՆ ՓՈԼԵՐԻ ԿԻՆԵՏԻԿԱԿԱՆ ՕՐԻՆԱՉԱՓՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ

Ա. Գ. ԱՎԵՏԻՍՅԱՆ, Ղ. Ա. ՉԱՏԻԼՅԱՆ և Ս. Լ. ԽԱՌԱՏՅԱՆ

Էլեկտրաներմոգրաֆիական եղանակով ուսումնասիրվել են օդում նիկելի մետաղալարի օքսիդացման սկզբնական փուլերի կինետիկական օրինաչափունյունները 1100-1500°C ջերմաստիճանային տիրույնում: Ցույց է տրվել, որ օքսիդացման արդյունքում առաջացած NiO օքիդային չերտի աճը նկարագրվում է դիֆուգիոն կինետիկայից Հայտնի պարաբոլական օրենքով: Որոչվել են նմուչի գանգվածի փոփոխունյան և NiO օքսիդային չերտի աճման պարաբոլական Հաստատունների արժեքները և դրանց ջերմաստիճանային կախումները: Նիկելի օքսիդացման պրոցեսի ակտիվացման էներգիայի Համար ստացվել է 180±5 կՋ/մոլ արժեք:

KINETIC FEATURES OF THE INITIAL STAGES OF HIGH-TEMPERATURE OXIDATION OF NICKEL

A. G. AVETISYAN¹, H. A. CHATILYAN¹ and S. L. KHARATYAN^{1,2}

 ¹ A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA 5/2, P. Sevak Str., Yerevan, 0014, Armenia
² Yerevan State University
1, A. Manoukyan, Yerevan, 0025, Armenia
E-mail: arpie_avetisyan@rocketmail.com

Kinetic features of the initial stages of high-temperature oxidation of nickel wire in air in the temperature range 1100-1500°C were investigated. The experiments were conducted by the high-speed scanning electrothermography set up at direct resistive heating of samples. The formation of single-phase diffusion zone, consisting of NiO oxide layer was established. It was shown that weight gain of the sample and NiO oxide layer growth are described by parabolic law. The values of parabolic constants and their temperature dependencies were determined. For the activation energy of nickel oxidation the value of $180 \pm 5 \text{ kJ/mol}$ was obtained.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Gulbransen E.A., Andrew K.F. // J.Electrochem.Soc., 1954, v. 101, issue 3, p. 128.
- [2] Fueki K., Wagner J.B. // J. Electrochem. Soc., 1965, v. 112, p. 384.
- [3] *Кофстад П*. Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых окислах металлов, Москва, 1975, 396 с.
- [4] Haugsrud R. // Corrosion Science, 2003, v. 45, p.211.
- [5] Mrowec S., Grzesik Z. //Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2004, v. 65, p. 1651.
- [6] Shim M.T., Moore W.J. // J. Chem. Phys., 1957, v. 26, p. 802.
- [7] Lindner R., Akerstrom A. // Disc. Farad. Doc., 1957, v. 23, p. 133.
- [8] Choi J.S., Moore W.J. // J. Phys. Chem., 1962, v. 66, p. 1308.
- [9] O'Keeffe M., Moore W.J. // J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p.1438.
- [10] Peraldi R., Monceau D., Pieraggi B., McNallan M., Opila E., Maruyama T., Narita T. // Electrochem. Soc. Proc., 1999, v. 99-38, p. 204.
- [11] Kim C.K., Hobbs L.W. // Oxid. Met., 1996, v. 45, p. 247.
- [12] Rapp R.A. // Metall. Trans., 1984, 15A, p. 65.
- [13] Stott F.H., Peide Z., Grant W.A., Procter R.P.M. // Corros. Sci., 1992, v. 22, p. 305.
- [14] Zhou Lei, Rai Ashish, Piekiel Nicholas, Ma Xiaofei, Zachariah Michael R. // J. Phys. Chem. C, 2008, p. 16209.
- [15] Karmhag R., Tesfamichael T., Wackelgard E., Niklasson A., Nygre M. // Solar Energy, 2000, v. 68, №4, p. 329.
- [16] Niklasson Gunnar A., Karmhag Richard // Surface Science, 2003, v. 532-535, p. 324.
- [17] Харатян С.Л., Арутюнян А.Б., Мержанов А.Г. / Препринт ОИХФ АН СССР и ИХФ Арм.ССР, Черноголовеа, 1985, 31 с.
- [18] Kharatyan S.L., Chatilyan H.A. // Intern. J. SHS, 1999, v. 8, №1, p. 31.
- [19] Таблицы физических величин. Справочник / под. ред. акад. И.К. Кикоина. М., Атомиздат, 1976, 1008 с.
- [20] Phase diagram database TAPP 2.2, 1990.