

УДК 621.35

DOI <https://doi.org/10.32838/2663-5941/2022.2/27>**Штефан В.В.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

**Нкука Мабіала Б.Д.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

**Кануннікова Н.О.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

**Кобзев О.В.**

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

## ЕЛЕКТРОХІМІЧНЕ ФОРМУВАННЯ ОКСИДНИХ ПОКРИТТІВ НА СПЛАВІ ЦИРКОНІЮ Е110

*Вирішення важливих питань захисту конструкційних матеріалів обладнання атомної енергетики від різних типів корозійного руйнування є пріоритетним завданням, яке обумовлює необхідність розробки нових способів отримання високоефективних та надійних покриттів. В роботі проаналізовано, що одним з результативних методів одержання на поверхні металів оксидних покриттів з необхідним набором функціональних властивостей є метод мікродугового оксидування. Метою роботи є дослідження впливу концентрації пірофосфату калію на процес формування та морфологію оксидних покриттів на сплаві цирконію Е110.*

*Представлені результати експериментальних досліджень свідчать про те, що варіювання концентрації компоненту електроліту істотно не впливає на характер формувальних залежностей, яким характерно три ділянки процесу МДО: доіскрова, іскрова та мікродугова області. Показано, що ділянки залежностей, які відповідають доіскровій області одержання покриття, є лінійними, що свідчить про ріст товщини плівки. Встановлено час до початку іскріння при варіювання концентрації пірофосфату калію при густинах струму 4-10 А/м<sup>2</sup>. З'ясовано, що збільшення концентрації вмісту компоненту в електроліті призводить до зниження напруги формування оксидних покриттів. Встановлено, що оксидні покриття на цирконієвому сплаві Е110, які сформовані при концентрацією 0,5 та 0,75 моль/л, мають білий колір, проте збільшення вмісту компоненту до 1 моль/л змінює колір покриття на світло-сірий та підвищує суцільність. На підставі вивчення морфології поверхні сплаву цирконію Е110 після МДО в пірофосфаті калію в діапазоні концентрації 0,5...1 моль/л зроблено спостереження, що при підвищенні вмісту компоненту електроліту розмір комірок значно збільшується.*

**Ключові слова:** сплав цирконію, оксидне покриття, морфологія, пірофосфат калію, напруга, мікродуги.

**Постановка проблеми.** Розробка нових способів отримання високоефективних та надійних покриттів для захисту та зміцнення обладнання атомної енергетики є однією із самих актуальних завдань сучасної науки у зв'язку із ростом жорсткості умов експлуатації, агресивності технологічного середовища та відповідно до підвищення вимог до конструкційних матеріалів. Незважаючи на високу корозійну стійкість цирконієвих сплавів, адекватні механічні властивості та низький поперечний переріз теплових нейтронів, у таких суворих умовах схильні до впливу корозійних сил, що обмежують термін служби [1-4].

Додатковою проблемою, пов'язаною зі сплавами цирконію є поглинання водню, який може

бути отриманий в результаті корозії оболонки або радіолізу води. Частина іонів водню проникає через окалину та розчиняється у металевій матриці та осаджується у вигляді крихких гідридів ( $ZrH_x$ ), коли його вміст перевищує межу розчинності то відбувається зниження пластичності та міцності оболонки труби. Цей ефект значно знижує експлуатаційні характеристики облицювання та може призвести до аварійних ситуацій світового рівня [5-7].

Мікродугове оксидування (МДО) це процес, що є розвитком класичного оксидування. Відмінність його полягає у тому, що при певній напрузі відбувається електричний пробій оксидної плівки, що супроводжується іскрінням. МДО є перспективним методом формування захисних покриттів

на вентильних металах таких, як алюміній, титан [8-14], цирконій [15] та інші.

Завдяки своїм властивостям покриття МДО представляють великий інтерес для елементів конструкційних матеріалів ядерного реактору, які захищають від корозії, прискороного окислення при високих температурах, крихкості та поглинання кисню та водню [16-19].

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** На сьогоднішній день для захисту від корозії відомі сплави цирконію на основі заліза, хрому і міді, що мають явну перевагу по корозійній стійкості перед такими сплавами як циркалої та бінарними сплавами з ніобієм. Однак, недостатню увагу було приділено дослідженням, які були б спрямовані на отримання та вивчення властивостей оксидних плівок на цирконії з метою захисту від корозії. Так, у роботі [7] запропоновано спосіб одержання оксидних покриттів на цирконії в 1 моль/л розчині  $H_2SO_4$ . Формування відбувається за допомогою двостадійного процесу, що складається з гальваностатичного анодування при густині струму  $100 \text{ mA/cm}^2$ . Дослідження впливу анодування цирконію на хімічний склад та корозійну стійкість цирконію в розчині Рінгера показало, що напруга анодування дуже впливає на поверхневі властивості отриманих анодно-оксидних плівок. Встановлено, що високий вміст сірки в оксидному покритті негативно впливає на загальну корозійну стійкість цирконію, тоді як його стійкість до піттингової корозії виявляється вищою після обробки при більш високих напругах. Анодування при напрузі вище 80 знижує вміст сірки в плівках і одночасно підвищує корозійну стійкість цирконію.

Пористі плівки отримані вченими [6] на цирконії, які сформовано в розчинах сірчаної кислоти із додаванням фторидів, мають правильно організовану трубчасту структуру з порами діаметром від 10 до 100 нм. Серед останніх наукових публікацій слід відмітити розробки авторів [20-22], які полягають в одержанні покриттів у два етапи на сплаві цирконію E110 (Zr1%Nb). На першому етапі здійснюють анодування у фторидних електролітах при напрузі 95-13 В та густині струму  $10\text{-}20 \text{ mA/cm}^2$ . Другий етап містить електрокатодну поляризацію цирконію при напрузі 200-300 В та густині струму  $1\text{-}5 \text{ mA/cm}^2$ . Для підвищення антикорозійних та ізоляційних властивостей анодних покриттів до електроліту запропоновано додавати етиленгліколь або гліцерин.

МДО проводили у водному розчині гіпофосфіту натрію (5 г/л) і силікату натрію (9 г/л)

з додавання субмікронного порошку оксиду ітрію (6 г/л) при густині струму 20, 30 і  $40 \text{ A/dm}^2$  протягом 20 хв. Середній розмір частинок порошку становив  $\sim 0,28 \text{ мкм}$ . Дослідження поперечних перерізів покриттів показало, що товщина МДО-покриттів збільшується з підвищенням густини струму обробки з 15 до 35 мкм. Морфологія поверхні покриттів характеризується ділянками кратероподібної структури з порами в центрах кратерів, кулястою структурою, і адсорбованими частинками оксиду ітрію розміром  $\sim 600 \text{ нм}$ . У структурі покриттів поперечного перерізу є три шари покриття: бар'єрний, середньопористий і зовнішній шари із струморозрядними каналами [23, 24, 28-30].

Однак на сьогоднішній день одним із важливих завдань захисту конструкційних матеріалів обладнання атомної енергетики від корозії є одностадійне отримання різноманітних високотемпературних оксидних структур на цирконієвих сплавах, у тому числі і перспективних для застосування в даній галузі.

**Постановка завдання.** Метою роботи є дослідження впливу концентрації пірофосфату калію на процес формування та морфологію оксидних покриттів на сплаві цирконію E110.

**Виклад основного матеріалу.** Формування оксидних покриттів на цирконієвому сплаві здійснювали в гальваностатичному режимі із застосуванням джерела постійного струму Б5-50 в електрохімічній комірці, яка представляла собою термостійкий скляний електролізер об'ємом 100 мл із системою водяного охолодження. Матеріал робочого електрода – сплав цирконію E110 (виробництва ДП «Цирконій», Україна) з робочою поверхнею  $70 \text{ мм}^2$ , складом, %: 97.9881~98.9527 Zr; 0.94~1.02 Nb;  $\sim 0.012$  Fe; 0.07~0.93 O; 0.0008~0.0014 N; 0.008~0.01 C; 0.015~0.036 Hf;  $<0.0005$  F; 0.001~0.002 Si. Допоміжним електродом слугував сплав ОТ4-1. Оксидування проводили в електроліті пірофосфату калію концентрацією 0,5; 0,75 та 1 моль/л при значеннях густини струму 4; 6 та  $10 \text{ A/m}^2$ . Значення напруги вимірювали вольтметром М2018 та сили струму – амперметром М2044. Перемішування електроліту здійснювали магнітною мішалкою ММ-5 [23-27].

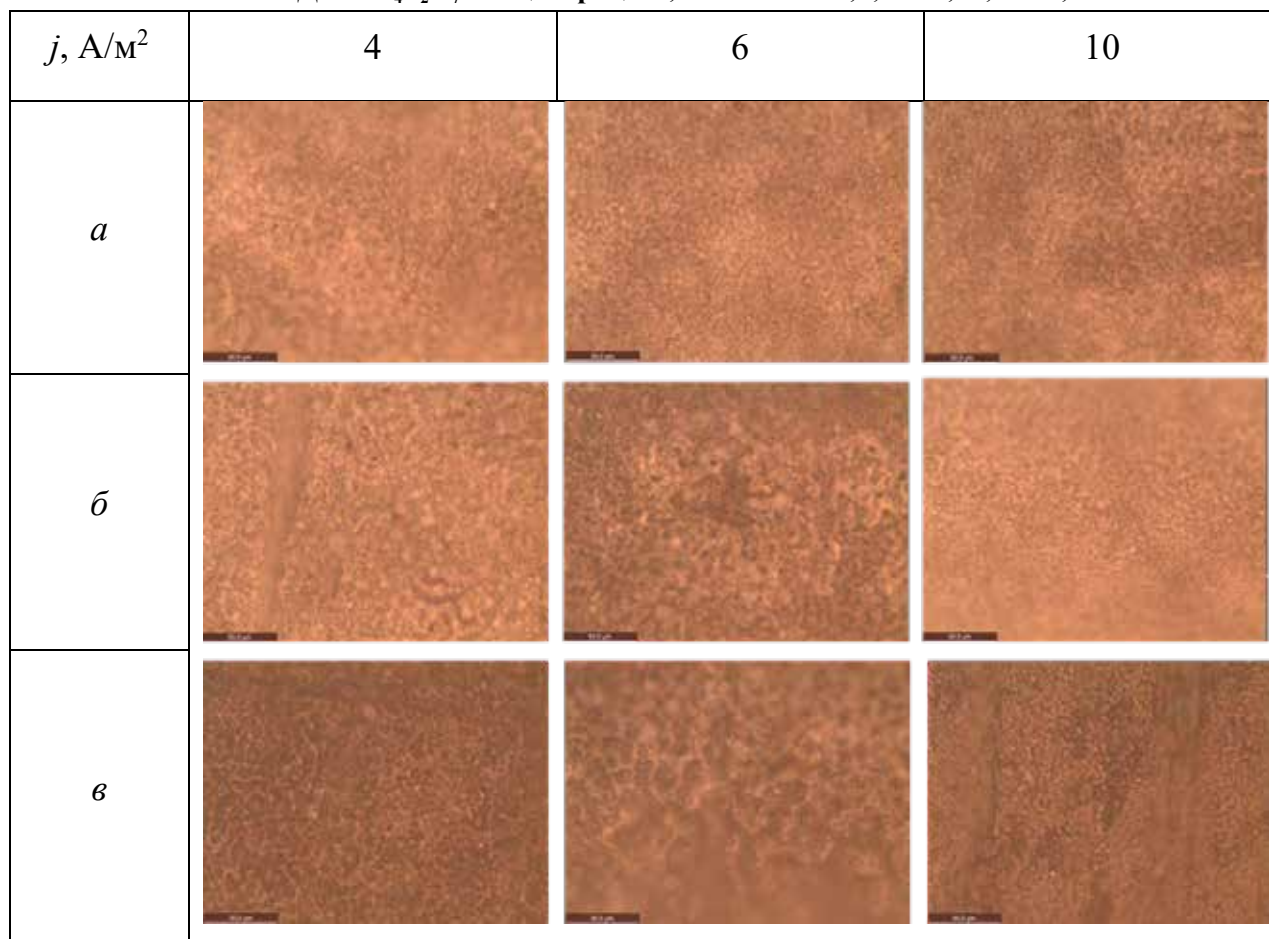
Дослідження морфології отриманих покриттів проводили за допомогою металографічного мікроскопу Leica DM ILM з цифровою відеокамерою Leica DFC 295.

В процесі пошуку нового електроліту проведені спроби оксидування цирконію сплаву E110 у розчинах різних сполук ( $NaOH$ ,  $H_2SO_4$ ,  $K_4P_2O_7$ ),



Залежність часу початку іскріння та мікродуг в залежності від концентрації компоненту електроліту

Концентрація, моль/л	Іскріння		Мікродуги	
	Час, с	Напруга, В	Час, с	Напруга, В
$j = 4 \text{ A/m}^2$				
0,5	40	44	480	150
0,75	50	60	120	120
1,0	50	55	150	102
$j = 6 \text{ A/m}^2$				
0,5	20	40	150	151
0,75	50	100	150	114
1,0	30	60	120	105
$j = 10 \text{ A/m}^2$				
0,5	20	50	270	150
0,75	30	107	40	115
1,0	50	70	120	102

Мікрофотографії поверхні сплаву цирконію E110 після МДО в  $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  концентрацією, моль/л: а – 0,5; б – 0,75; в – 1,0

Оксидні покриття, сформовані у розчині пірофосфату калію концентрацією 0,5 та 0,75 моль/л мають білий колір та є не суцільними. Проте підвищення густини струму до  $10 \text{ A/m}^2$  при формуванні оксидного покриття з концентрацією компо-

ненту 0,75 моль/л сприяє одержанню переважно суцільного покриття. При збільшенні концентрації до 1 моль/л відбувається зміна кольору покриття на світло-сірий та покриття є суцільними та добре зчеплені із основою.

На зовнішній поверхні сплаву цирконію E110 після МДО в пірофосфаті калію в діапазоні концентрації 0,5...1 моль/л спостерігаються нерівності із комірковою текстурою (Табл. 2). Аналіз морфології оксидних покриттів, які одержано при різних концентраціях свідчить, що менший розмір комірок спостерігається при концентрації 0,75 моль/л та густині струму 10 А/м<sup>2</sup>, який складає 50-100 мкм (Табл. 2, б). При підвищенні концентрації компонента електроліту розмір комірок значно збільшується, що можливо вплине на функціональні властивості оксидних покриттів.

**Висновки.** Встановлено, що варіювання концентрації K<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> не суттєво впливає на характер формувальних залежностей процесу МДО сплаву цирконію E110, яким характерно три області. Представлені результати свідчать про те, що збільшення концентрації пірофосфату калію призводить до зниження напруги формування оксидних покриттів. Отримані оксидні покриття мають білий та сіро-білий колір в залежності від концентрації пірофосфату калію. Дослідження морфології одержаних оксидних покриттів показали, що підвищення концентрації компонента електроліту збільшує розмір комірок від 50 до 200 мкм.

#### Список літератури:

1. Branzoi I.V., Iordoc M., Codescu M. Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of new zirconium-based alloys for biomedical applications. *Surf. Interface Anal.* 2008. Vol. 40, № 3-4. P. 167-173.
2. Rosalbino F., Maccio D., Giannoni P., et al. Study of the in vitro corrosion behavior and biocompatibility of Zr-2.5 Nb and Zr-1.5Nb-1Ta (at %) crystalline alloys. *J. Mater. Sci.: Mater. Med.* 2011. Vol. 22, № 7. P. 1293-1302.
3. Трушкина Т.В., Михеев А.Е., Гирн А.В., Алякретский Р.В., Раводина Д.В. Морфология и пористость поверхности оксидных покрытий. *Вестник СибГАУ.* 2014. № 2(54). С. 144-148.
4. Shin H., Jeong D.-K., Lee J., Sung M.M., Kim J. Formation of TiO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> nanotubes using atomic layer deposition with ultraprecise control of the wall thickness. *Advanced Materials.* 2004. Vol. 16.(14). P. 1197-1200.
5. Мирзоев Р.А., Давыдов А.Д. Анодные процессы электрохимической и химической обработки металлов. Санкт-Петербург, Изд-во Политехнического университета, 2013. 382 с.
6. Fidan S., Muhaffel F., Riool M., Cempura G., L.de Boer, Zaat S.A.J., Czyrsk -Filemonowicz A., Cimenoglu H. Fabrication of oxide layer on zirconium by micro-arc oxidation: Structural and antimicrobial characteristics. *Materials Science and Engineering: C.* 2017. Vol. 71. P. 565-569.
7. Sowa, M., Łastówka, D., Kukharenko, A.I. et al. Characterisation of anodic oxide films on zirconium formed in sulphuric acid: XPS and corrosion resistance investigations. *J Solid State Electrochem.* 2017. Vol. 21. P. 203–210.
8. Shtefan, V. V., Smirnova, A. Y. Synthesis of Ce-, Zr-, and Cu-containing oxide coatings on titanium using microarc oxidation. *Russian Journal of Electrochemistry.* 2015. Vol. 51(12). P. 1168-1175.
9. Shtefan, V. V., Smirnova, A. Y. Electrochemical formation of cerium-containing oxide coatings on titanium. *Russian Journal of Applied Chemistry.* 2013. Vol. 86(12). P. 1842-1846.
10. Шев'якін С.В., Штефан В.В., Смирнова О.Ю. Каталітична активність МДО-покривів на сплаві титану допованих РРЕ. *Вісник НТУ «ХПІ».* 2010. № 30. С. 200 – 204.
11. Штефан В.В., Смирнова О.Ю., Стеценко Г.В. Одержання церійвмісних каталітичних систем. *Вісник НТУ «ХПІ».* 2013. № 47. С. 129 – 135.
12. Штефан В.В., Смирнова А.Ю. О строении церийсодержащих оксидных покрытий на титане. *Вопросы химии и химической технологии.* 2013. № 4. С. 195 – 197.
13. Штефан В.В., Смирнова А.Ю. Электрохимическое формирование церийсодержащих каталитических материалов. *Перспективные материалы.* 2014. № 1. С. 60 – 64.
14. Штефан В., Байрачний Б., Тульська А., Смирнова О. Корозійна поведінка феросплавних та оксидних матеріалів на основі титану. *Фізико-хімічна механіка матеріалів.* 2014. № 10(Т. 1). С. 84 – 88.
15. Shtefan, V. V., Bairachnyi, B. I., Lisachuk, G. V., Smyrnova, O. Y., Zuyok, V. A., Rud, R. O., Voronina, O. V. Corrosion of Aluminum in Contact with Oxidized Titanium and Zirconium. *Materials Science.* 2016. Vol. 51(5). P. 711-718.
16. Trivinho-Strixino F., Guimarães F.E.G., Pereira E.C. Zirconium oxide anodic films: Optical and structural properties. *Chemical Physics Letters.* 2008. Vol. 461(1-3). P. 82-86.
17. S. Li J., Bai X., Zhang D., Li H. Characterization and structure study of the anodic oxide film on Zircaloy-4 synthesized using NaOH electrolytes. *App. Surf. Sci.* 2006. Vol. 252, P. 7436–7441.
18. Ракоч А.Г., Хохлов В.В., Лебедева Н.А., Магурова Ю.В. Модельные представления о механизме микродугового оксидирования металлических материалов и управление этим процессом. *Защита металлов.* 2006. Т. 42. № 2. С. 173–184.
19. Shtefan, V. V., Smirnova, A. Y. Oxidation of titanium in Zr-and Mo-containing solutions. *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces.* 2017. Vol. 53(2). P. 322-328.

20. Смирнова А.Ю., Штефан В.В. Коррозионная стойкость МДО-покрытий на титане, сформированных в W-, Mo-, V-, Se-содержащих электролитах. *Коррозия: Материалы, защита*. 2014. № 8. С. 14-19.
21. Petrenyov I.A., Kamalov R.V., Vokhmintsev A.S., Martemyanov N.A., Weinstein I.A. Nanostructural features of anodic zirconia synthesized using different temperature modes. *Journal of Physics: Conference Series*. 2018. Vol. 1124. Article number 022004.
22. Chen Q., Yang W., Zhu J., Fu L., Li D., Zhou L. In situ fluorine doped ZrO<sub>2-x</sub> nanotubes for efficient visible light photocatalytic activity. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2019. Vol. 30(1). P. 701-710.
23. Tsuchiya H., Schmuki P. Thick self-organized porous zirconium oxide formed in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NH<sub>4</sub>F electrolytes. *Electroch. Commun.* 2004. Vol. 6, P. 1131–1134.
24. Llewelyn Leach J.S., Pearson B.R. The effect of foreign ions upon the electrical characteristics of anodic ZrO<sub>2</sub> films. *Electrochimica Acta*. 1984. Vol. 29(9). P. 1271-1282.
25. Штефан В.В., Смирнова О.Ю., Варчак О.Г. Вплив сполук PPE на мікродугове окисдування сплаву титану ОТ. *Вісник НТУ «ХПІ»*. 2009. № 21. С. 115 – 120.
26. Штефан В.В., Шевякин С.В., Смирнова А.Ю. Кинетика формирования церий- и вольфрамсодержащих МДО-покрытий на титане. *Вопросы химии и химической технологии*. 2011. № 4. С. 292 – 295.
27. Штефан В.В., Дементій А.В., Смирнова О.Ю., Коваленко В.Ю., Фоміна Л.П. Одержання церійвмісних каталізаторів на титані методом мікродугового окисдування. *Вісник НТУ «ХПІ»*. 2011. № 59. С. 131 – 134.
28. Tsuchiya H., Macak J.M., Sieber I., Schmuki P. Self-organized high-aspect-ratio nanoporous zirconium oxides prepared by electrochemical anodization. *Small*. 2005. Vol. 1, P. 722–725.
29. Lee W.J., Smyrl W.H. Zirconium oxide nanotubes synthesized via direct electrochemical anodization. *Electroch. Solid-State Lett.* 2005. Vol. 8:B7–B9.
30. Berger S., Faltenbacher J., Bauer S., Schmuki P. Enhanced self-ordering of anodic ZrO<sub>2</sub> nanotubes in inorganic and organic electrolytes using two-step anodization. *Phys. Stat. Sol. (RRL)*. 2008. Vol. 2. P. 102–104.

#### **Shtefan V.V., Hkouka Mabila B.D., Kanunnikova N.O., Kobziev O.V. ELECTROCHEMICAL FORMATION OF OXIDE COATINGS ON ZIRCONIUM ALLOY E110**

*Addressing important issues of protection of structural materials of nuclear power equipment from various types of corrosion destruction is a priority, which necessitates the development of new ways to obtain highly efficient and reliable coatings. The paper analyzes that one of the effective methods of obtaining oxide coatings on the surface of metals with the required set of functional properties is the method of microarc oxidation. The aim of the work is to study the influence of potassium pyrophosphate concentration on the formation process and morphology of oxide coatings on E110 zirconium alloy.*

*The presented results of experimental studies indicate that the variation in the concentration of the electrolyte component does not significantly affect the nature of the formation dependences, which are characterized by three parts of the MDO process: pre-spark, spark and microarc regions. It is shown that the areas of dependences that correspond to the pre-spark region of the coating are linear, which indicates an increase in the film thickness. The time to the beginning of sparking at variation of concentration of potassium pyrophosphate at current densities of 4-10 A/m<sup>2</sup> is established. It was found that increasing the concentration of the component content in the electrolyte leads to a decrease in the stress of oxide coating formation. It was found that oxide coatings on zirconium alloy E110, which are formed at a concentration of 0.5 and 0.75 mol/L, have a white color, but increasing the component content to 1 mol/L changes the color of the coating to gray-white and increases continuity. Based on the study of the surface morphology of the zirconium alloy E110 after MDO in potassium pyrophosphate in the concentration range of 0.5...1 mol/L, it was observed that with increasing content of the electrolyte component, the cell size increases significantly.*

**Key words:** zirconium alloy, oxide coating, morphology, potassium pyrophosphate, voltage, microarcs.