

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНЫХ СЛОЁВ, ФОРМИРУЕМЫХ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ НА ЦИРКОНИЕВОМ СПЛАВЕ

STRUCTURE AND PROPERTIES OF SURFACE LAYERS FORMING ON ZIRCONIUM ALLOYS USING MICROARC OXIDATION METHOD

С.В. Иванова¹, Л.Н.Лесневский², М.А.Ляховецкий², О.А.Наговицина¹
S.V. Ivanova¹, L.N. Lesnevskiy², M.A. Lyakhovetskiy², O.A. Nagovitsina¹

¹ *Институт промышленных ядерных технологий Национального исследовательского ядерного университета МИФИ, 115409, Каширское шоссе, 31, Москва, Россия*

² *Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет), 125993, Волоколамское шоссе, 4, Москва, Россия, E-mail: kaf205@mai.ru*

The composite ceramic coatings on zirconium alloy were formed by microarc oxidation method in the suspension electrolyte. The analysis of structure and features of obtained coatings are presented.

Дальнейшее повышение эффективности преобразования тепловой энергии в водородных энергетических реакторах (ВВЭР) связано, в основном, с обеспечением ресурса и надёжности оболочек тепловыделяющих элементов (ТВЭЛов) тепловыделяющих сборок (ТВС) при повышенных значениях давления и температуры воды в первом контуре и увеличением времени их нахождения в активной зоне реактора. Основными причинами раннего выхода ТВС из строя является коррозия, водородное охрупчивание и фреттинг-износ циркониевых сплавов.

Одним из перспективных направлений увеличения эксплуатационных характеристик ТВЭЛов является нанесение защитных покрытий [1], и в частности, композиционных керамических покрытий формируемых методом микродугового оксидирования (МДО). Преимущества технологического процесса МДО перед другими методами формирования покрытий, например, анодирования, катодного осаждения, магнетронного распыления, ионной имплантации и др., заключаются, в основном, в простоте и низкой стоимости применяемого оборудования.

В работе для получения покрытия был использован автоматизированный конденсаторный источник питания мощностью 12кВт, подающий на ванну с образцами синусоидальные импульсы напряжением до 1000В с частотой 50Гц. В качестве электролита была использована водная суспензия следующего состава: КОН–0,5г/л, К₂О×8SiO₂–10г/л, нанопорошок Al(OH)₃–20г/л. Покрытия формировались при постоянном значении плотности тока $j = 10\text{А/дм}^2$, температуре электролита $T = 25^\circ\text{C}$ и при варьируемых величинах времени оксидирования (таблица 1).

Таблица 1 – Длительность процесса МДО для различных образцов

| №№ | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|------------|----|----|----|-----|-----|
| Время, мин | 20 | 50 | 80 | 110 | 160 |

Образцы представляли собой трубку $\varnothing 9,1$ мм, длиной 30мм с толщиной стенки 0,7мм изготовленную из циркониевого сплава Э110 (Zr-1%Nb). Покрытие формировалось только на внешней части трубки. Структура и состав полученных покрытий были исследованы с использованием сканирующего электронного микроскопа JSM-7600F с приставкой для энергодисперсионного (ЭДА) и волнодисперсионного (ВДА) анализа. Фазовый состав покрытий исследовали с использованием рентгеновского фазового анализатора EMPYREAN фирмы PANalytical в $\text{CuK}\alpha_{1+2}$ излучении в непрерывном режиме в диапазоне углов 2θ от 15° до 90° , шаг сканирования 0.0131303° ($\Delta 2\theta$). Для качественного фазового анализа использовали базу данных ICDD PDF-2. Количественный фазовый анализ проводили методом Ритвельда с использованием программного комплекса MAUD.

Как показали эксперименты, в выбранном режиме МДО максимальная длительность процесса до перехода в стадию дугового разрушения покрытия составляет ~ 190 мин. При этом развитие МДО процесса сопровождается рядом переходов связанных с резким изменением значений анодного и катодного напряжений, представленных на рис. 1.

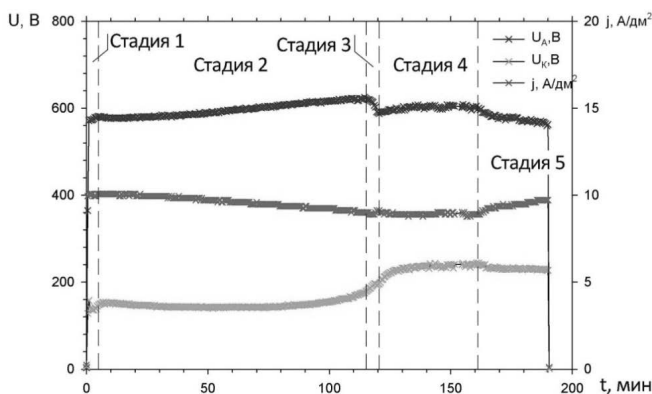


Рис. 1 – Зависимость значений напряжения и плотности тока от длительности процесса

Таким образом, анализ зависимости $U-t$ позволил выделить несколько характерных стадий процесса МДО: 1 – стадия быстрого роста напряжения ($dU_A/dt = 116\text{В/мин}$), 2 -стадия монотонного роста анодного и катодного напряжения (dU_A/dt

=0,45В/мин), 3 – стадия падения анодного напряжения ($dU_A/dt = 8В/мин$), но при этом катодное напряжение продолжало расти. После 120 минуты наступала 4 стадия, характеризующаяся возобновлением роста значения анодного напряжения ($dU_A/dt = 1,4В/мин$). После этого процесс переходил в стадию 5, в которой происходило падение анодного и катодного напряжений ($dU_A/dt = -6В/мин$) и последующий переход в дуговую фазу МДО с характерным резким падением напряжения и повышением значения тока.

С использованием сканирующего электронного микроскопа (ЦКП ФГБНУ ТИСНУМ) были получены изображения поперечных сечений покрытий образцов (рис. 2). Было установлено, что покрытия состоят из трех слоев: внутреннего – плотно прилегающего к подложке, среднего - с сильно развитой пористостью и внешнего.

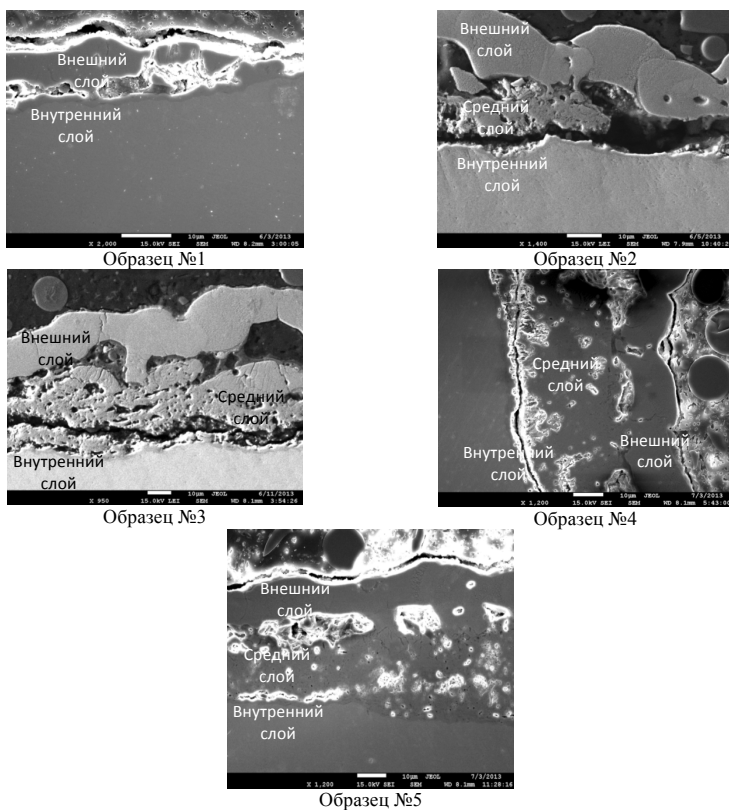


Рис.2 – Фотографии поперечных сечений покрытий на образцах №№1-5

Анализ полученных изображений показал, что существует связь между морфологией покрытия и стадиями его формирования. Так, для образцов №№1-4 (рис.2) происходит постепенное увеличение общей толщины покрытия и возникновение пор в среднем слое, при этом обработка МДО указанных образцов происходила во 2-ой стадии процесса (рис.1). Для образца №5 (рис.2) наблюдалось уменьшение пористости в среднем слое, при этом длительность процесса для образца №5 составляла 160 мин, что соответствовало, в основном, 4 стадии процесса.

Кинетика роста отдельных слоев покрытий также несколько отличается друг от друга. Так рост общей толщины покрытий с течением времени подчиняется линейному закону, но скорость роста среднего слоя выше, чем внутреннего и внешнего. При этом для образца №5 (160мин) наблюдается некоторое уменьшение толщины внутреннего и внешнего слоев и некоторое увеличение скорости роста среднего слоя по сравнению с образцом №4(110мин). Также нужно отметить исчезновение четкой границы между внутренним и средним слоями для образца №5 явно выраженной для образцов №№2-4.

Качественный фазовый анализ покрытия показал, что во всех образцах присутствуют две модификации двуокиси циркония ZrO_2 : (m) моноклинная $P2_1/a$ (14) и (t) тетрагональная $P4_2/nmc$ (137). Для количественного анализа фаз двуокиси циркония была применена асимметричная геометрия сканирования поверхности образца, с помощью которой удалось установить, что с увеличением времени процесса МДО происходит увеличение содержания t-фазы ZrO_2 до 17% в течение первых 80 минут, дальнейшее повышение времени МДО не меняет этого значения.

Таким образом, использование электролита-суспензии с добавлением нанопорошка гидроксида алюминия ($Al(OH)_3$) для формирования покрытий методом микродугового оксидирования на циркониевом сплаве Э110 позволило получить эффект повышения плотности покрытия, что связано с характером изменения зависимости напряжения от длительности процесса МДО ($U-t$). Представленные результаты позволяют рассчитывать, при дальнейшей оптимизации режимов МДО, на получение качественных плотных композиционных покрытий на циркониевом сплаве, позволяющих повысить их эксплуатационные свойства.

1. С.В.Иванова, Э.М.Глаговский, И.А.Хазов и др. Пути решения проблемы водородного охрупчивания циркониевых изделий. //Труды 4-ой Международ. Школы «Взаимодействие изотопов водорода с конструкционными материалами, Новгород. 2008. с. 51-75.