

Міністерство освіти і науки України
Луцький національний технічний університет

(повне найменування вищого навчального закладу)

Факультет Митної справи, матеріалів, технологій та гостинності

(повне найменування факультету)

Кафедра Матеріалознавства

(повна найменування кафедри)

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
ЗА СТУПЕНЕМ ВИЩОЇ ОСВІТИ «БАКАЛАВР»

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЧНОГО ПРОЦЕСУ ПОВЕРХНЕВОГО ЗМІЦНЕННЯ
ЦИРКОНІЄВОГО СПЛАВУ МЕТОДОМ ПЛАЗМОЕЛЕКТРОЛІТНОГО
ОКСИДУВАННЯ / DEVELOPMENT OF A TECHNOLOGICAL PROCESS FOR
SURFACE HARDENING OF ZIRCONIUM ALLOY USING THE PLASMA
ELECTROLYTIC OXIDATION METHOD

спеціальність 132 «Матеріалознавство»

(шифр і назва спеціальності)

освітня програма «Індустріальний

інжиніринг і менеджмент»

(назва освітньої програми)

Виконав: здобувач вищої освіти

групи ІМ(ІМ)-41

Махновець Максим Валерійович

(підпис)

Керівник:

д.т.н., професор

Імбірович Наталія Юріївна

(підпис)

Кваліфікаційну роботу

допущено до захисту

«___» _____ 20__ р.

к.т.н., доцент

Гарант освітньої програми:

Гусачук Дмитро Анатолійович

(підпис)

Луцьк – 2026 року

ЛУЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет митної справи, матеріалів, технологій та гостинності

Кафедра матеріалознавства

Ступінь вищої освіти: бакалавр

Галузь знань: 13 Механічна інженерія

Спеціальність: 132 Матеріалознавство

Освітня програма: Індустріальний інжиніринг та менеджмент

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

Імбирович Н.Ю.

"03" квітня 2016 року

ЗАВДАННЯ НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ ЗДОБУВАЧУ ВИЩОЇ ОСВІТИ

Маткович Максим Валерійович

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи Робота технологічного тронку поверхневого шліфування поверхні шліфувального матеріалу піддаючись шліфуванню

керівник роботи Імбирович Н.Ю., в.т.н., проф.

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом вищого навчального закладу від "31" 12 2016 року № 500/1-21

2. Строк подання здобувачем вищої освіти кваліфікаційної роботи "13" травня 2016р.

3. Вихідні дані до роботи смак та властивості туркочного шліфу 37-2.5% Nb, розміри 40х40

4. Зміст розрахунково-пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити) Робота Смак технічної шліфшліфу. Матеріал шліфшліфування шліфшліфу. Властивості шліфшліфу. Список використаних джерел.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень)

1 Смак та властивості шліфу 37-2.5% Nb

2 Матеріал шліфшліфування шліфшліфу

3, 4 Мікроструктурний аналіз

5, 6 Мікроморфологія пористості

7 Властивості пористості та корозійні властивості

8 Тисовки

6. Консультанти розділів роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв
Н. Кондрат	допом. кар'єри проф. магістра О.С.С.		
	Маховець С.В.		

7. Дата видачі завдання «05» січня 2026 р.

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Термін виконання етапів кваліфікаційної роботи	Примітка
1.	Етап 1. Форм. 1. Огляд тематичної літератури.	05.05.26	виконано
2.	Форм. 2. Літературна експериментальна дослідницька робота	12.05.26	виконано
3.	Форм. 3. Експериментальна частина роботи	19.05.26	виконано

Здобувач вищої освіти _____

Маховець С.В.
(прізвище та ініціали)

Керівник кваліфікаційної роботи _____

Люд. Лещенко О.В.
(прізвище та ініціали)

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

БР 2526.00.00.00ПЗ

Арк.

2

1
АНОТАЦІЯ

Махновець М.В. Розробка технологічного процесу поверхневого зміцнення цирконієвого сплаву методом плазмоелектролітичного оксидування. Рукопис.

Кваліфікаційна робота бакалавра ОП «Індустріальний інжиніринг і менеджмент» спеціальність 132 Матеріалознавство. Луцький національний технічний університет. Луцьк, 2026.

Кваліфікаційна робота бакалавра складається зі вступу, трьох розділів, висновків, списку використаної літератури та додатків.

У цій магістерській роботі встановлено кореляційну залежність між режимами плазмоелектролітичного оксидування та властивостями оксидно-керамічного покриття на цирконієвому сплаві.

Бакалаврська робота складається з пояснювальної записки та додатків. Пояснювальна записка містить 40 сторінок, 16 рисунків, 7 таблиць та включає список 13 літературних джерел. Графічна частина складається з 8 аркушів формату А4, представлених у додатку.

Ключові слова: синтез, плазма, електроліт, цирконій, плазмоелектролітне оксидування, покриття.

					БР 2526.00.00.00ПЗ	Арк.
						3
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

ANNOTATION

Machnovets M.V. Development of a technological process for surface hardening of zirconium alloy using the plasma electrolytic oxidation method. Manuscript.

Bachelor's qualification work of EP "Industrial engineering and management" specialty 132 Material Science. Lutsk National Technical University. Lutsk, 2026.

The bachelor's qualification work consists of an introduction, three sections, conclusions, a list of used literature, and appendices.

In this master's thesis, a correlation dependence between the modes of plasma electrolytic oxidation and the properties of the oxide-ceramic coating on a zirconium alloy has been established.

The bachelor thesis consists of an explanatory note and appendices. The explanatory note contains 40 pages, 16 figures, 7 tables and includes a list of 13 literary sources. The graphic part consists of 8 sheets of A4 format, presented in Appendix.

Key words: synthesis, plasma, electrolyte, zirconium, plasma electrolytic oxidation, coating.

					БР 2526.00.00.00ПЗ	Арк.
						4
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

5
ЗМІСТ

ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	8
1.1. Властивості цирконію та його сплавів	8
1.2. Призначення цирконієвих сплавів	9
1.3. Властивості сплавів системи Zr-Nb	10
1.4. Корозійні властивості цирконієвих сплавів в воді і в парі	14
1.5. Висновки та постановка мети і завдань досліджень	16
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	17
2.1. Характеристика об'єкту досліджень	17
2.2. Методика встановлення електрофізичних параметрів синтезу при ПЕО	18
2.3. Методика виготовлення косого шліфа для мікроаналізу металу з покриттям	18
2.4. Встановлення мікротвердості цирконієвих оксидних покриттів	20
2.5. Мікроструктурний аналіз	21
2.6. Методика встановлення корозійної стійкості	23
РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	25
3.1. Стадійність синтезу оксидокерамічних покриттів на цирконієвому сплаві за різних параметрів обробки	25
3.2. Аналіз механічних властивостей оксидної кераміки на цирконієвому сплаві	28
3.3. Вплив режимів обробки цирконієвого сплаву на товщину ПЕО покриттів	32
3.4. Корозійностійкі властивості синтезованих покриттів на цирконієвому сплаві методом ПЕО	34
ВИСНОВКИ	37
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	38
ДОДАТКИ	41

					БР 2526.00.00.00ПЗ	Арк.
						5
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Цирконій є одним із стратегічно важливих металів для сучасної промисловості України. Особливе значення він має для атомної енергетики, оскільки металевий цирконій широко використовується як основний конструкційний матеріал активної зони ядерних реакторів. Україна володіє значними запасами цирконієвих пісків і посідає одне з провідних місць у світі за їх покладами, а серед країн СНД – перше місце.

Значний науковий та практичний інтерес викликають сплави системи Zr-Nb, що пов'язано насамперед із широким застосуванням сплавів Zr-1%Nb та Zr-2,5%Nb у реакторобудуванні. Для цих сплавів характерний складний комплекс фазових і структурних перетворень, зокрема конгруентне плавлення, поліморфні перетворення, монотектоїдний розпад та концентраційне розшарування. Крім того, сплави системи Zr-Nb здатні формувати різноманітні метастабільні стани (α' , ω , β -Zr), а також можуть бути отримані в нанокристалічному та аморфному станах, що відкриває широкі перспективи для створення матеріалів із покращеними властивостями.

Структура цирконієвих сплавів суттєво змінюється під впливом різних факторів, зокрема термічної та механічної обробки, дії тиску чи опромінення. Саме тому дослідження структурного стану таких матеріалів є надзвичайно важливим для прогнозування їх експлуатаційних характеристик.

Окрім атомної енергетики, цирконій та його сплави знаходять перспективне застосування в електротехніці, твердотільній електроніці, волоконній оптиці, медицині та інших галузях сучасної техніки. Високі експлуатаційні властивості цирконію пояснюються його низьким перерізом захоплення теплових нейтронів, що робить його практично незамінним матеріалом для ядерних реакторів.

Разом із перевагами цирконій має і певні недоліки, основним з яких є висока хімічна активність за підвищених температур. Цирконій легко взаємодіє з киснем, азотом, воднем, водяною парою, а також із галогенами та деякими

					БР 2526.00.00.00ПЗ	Арк.
						6
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

іншими елементами. Такі реакції можуть негативно впливати на надійність і довговічність конструкційних елементів реакторів.

У зв'язку з цим одним із важливих напрямів сучасного матеріалознавства є пошук способів зниження хімічної активності цирконієвих сплавів. Одним із найбільш перспективних методів є створення захисних поверхневих покриттів, здатних забезпечувати стійкість матеріалу до високотемпературного окиснення та корозії. Такі покриття повинні характеризуватися низьким перерізом захоплення теплових нейтронів, високою термостійкістю, корозійною стійкістю та достатньою механічною міцністю.

У даній роботі досліджено сплав $Zr - 2,5\%Nb$ з оксидокерамічним покриттям. Основну увагу приділено вивченню структурного стану сплаву та сформованого покриття, а також оцінці їх корозійної стійкості й експлуатаційних характеристик.

					БР 2526.00.00.00ПЗ	Арк.
						7
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

ОГЛЯД ТЕХНІЧНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Властивості цирконію та його сплавів

Цирконій у чистому стані характеризується високою пластичністю та добре піддається як холодній, так і гарячій обробці. Проте наявність неметалевих домішок негативно впливає на його механічні властивості, а взаємодія цирконію з киснем є особливо критичною [1].

Для цирконію також властива значна корозійна стійкість. Він практично не реагує з азотною та соляною кислотами, а також зі лугами. Завдяки цій особливості додавання цирконію до інших металів сприяє підвищенню їхньої стійкості до корозії [2]. Крім того, введення цирконію не погіршує механічних характеристик сплавів, а навпаки – покращує їх. Наприклад, додавання лише кількох десятих відсотка цирконію до магнієвого сплаву дозволяє майже вдвічі збільшити його міцність, яка зберігається до температури 200 °С.

Однією з важливих властивостей цирконію є його малий переріз поглинання нейтронів. За цим показником він поступається лише магнію та берилію. Також цирконій відзначається високою температурою плавлення [3].

Цирконієві сплави мають значно кращі механічні характеристики порівняно з чистим металом. Висока міцність досягається шляхом легування. Зокрема, межа текучості сплаву Nb-1% Zr за температур 20, 200, 300 та 400 °С становить відповідно 200, 160, 120 і 90 МПа. Такі сплави широко застосовують для виготовлення оболонок твелів. Додавання ще 1,5% Zr підвищує межу текучості до 280, 220, 200 та 180 МПа за тих самих температурних умов [3].

Разом із перевагами цирконієві матеріали мають і певні недоліки. За температур 320 ... 350 °С і вище сплави цирконію стають схильними до повзучості. Крім того, цирконій активно поглинає водень, який утворюється під час корозії. Унаслідок цього формуються гідриди цирконію, що суттєво знижують пластичність матеріалу та підвищують його крихкість [4].

					БР 2526.00.00.00ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		8

Найпоширенішим мінералом цирконію є циркон – ортосилікат цирконію $ZrSiO_4$, який теоретично містить 67,2% ZrO_2 і 32,8% SiO_2 . Інший мінерал, бадделеїт, являє собою майже чистий діоксид цирконію, однак у природі трапляється рідше. Евдіаліт складу $(Na, Ca, Fe)_8ZrSi_6O_{17}(OH, Cl)$ містить від 11 до 33% ZrO_2 та 0,5 ... 1% HfO_2 [5, 6].

1.2. Призначення цирконієвих сплавів

Хімічні сполуки цирконію знаходять широке застосування в різних галузях промисловості. Їх використовують у виробництві абразивних матеріалів, вогнетривів, кераміки, керамічних барвників, каталізаторів, скла та штучного коштовного каміння, зокрема діоксиду цирконію. Крім того, сполуки на основі цирконію застосовують під час виготовлення дезодорантів, дубильних речовин для шкіри, паперу й текстильних матеріалів [7].

Цирконієві сплави активно використовуються і в медицині, особливо в травматології та щелепно-лицьовій хірургії. З них виготовляють імпланти та фіксатори для закріплення кісток при переломах. Основними перевагами таких матеріалів є висока біологічна сумісність, тобто відсутність алергічних реакцій чи відторгнення організмом, а також значна механічна міцність, що є важливою характеристикою для медичних конструкцій [8].

Після повного очищення цирконію від гафнію стало можливим його ефективне застосування в атомній енергетиці. Водночас чистий цирконій має недостатню корозійну стійкість у гарячій воді, тому в ядерній галузі переважно використовують сплави на його основі [8]. Такі матеріали добре зарекомендували себе в реакторах із пароводяним теплоносієм та в інших агресивних середовищах.

Останнім часом значну увагу приділяють створенню кераміки на основі ZrO_2 . Високоміцну конструкційну кераміку отримують із діоксиду цирконію, стабілізованого добавками Y_2O_3 , MgO , Se_2O_3 та інших оксидів. Подібну кераміку використовують для виготовлення фільтрів і матриць для екструзії

					БР 2526.00.00.00ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		9

металів, ріжучих елементів, деталей автомобільних двигунів і насосів. Також активно ведуться дослідження щодо розширення сфер її застосування [9].

Практика використання цирконію та його сплавів показала, що цей метал здатний поглинати різні гази. Під час експлуатації у воді або парі цирконій активно поглинає водень, який утворюється внаслідок корозійних процесів. Це призводить до формування гідридів цирконію, що викликають окрихчення металу та зміну його корозійної стійкості під час роботи конструкцій у реакторах [10].

1.3. Властивості сплавів системи Zr-Nb

Діаграма рівноважних станів системи Zr-Nb наведена на рисунку 1.1. Для сплавів цієї системи за атмосферного тиску характерними є такі фази: рідка фаза (L), а також два обмежені тверді розчини – α -Zr і β -Nb (див. рисунок 1.1, таблиці 1.1 і 1.2). За високих температур формується однофазна β -область, у якій спостерігається необмежена взаємна розчинність β -Zr та β -Nb. У межах концентрацій 19 ... 91 ат.% Nb існує область концентраційного розшарування з максимумом при температурі 988 °C і складі близько 60 ат.% Nb. Під час охолодження сплавів такого складу з β -області β -фаза розпадається на дві ОЦК-фази: одну, збагачену цирконієм (Zr-rich β), та іншу, збагачену ніобієм (Nb-rich β) [10].

Окрім рівноважних фазових станів, у сплавах системи Zr-Nb можуть відбуватися нерівноважні перетворення з формуванням метастабільних структур. За вмісту ніобію від 0 до 7 % можливе перетворення $\beta \rightarrow \alpha'$, а в інтервалі 7 ... 17 % Nb – перетворення $\beta \rightarrow \omega$. Сплави з концентрацією ніобію, близькою до монотектоїдної, після охолодження до кімнатної температури здатні зберігати метастабільний β -стан [10].

Цирконій належить до металів, які мають дві алотропічні модифікації при атмосферному тиску – α -Zr та β -Zr. Поліморфне перетворення між ними (α -Zr $\rightleftharpoons$ β -Zr) відбувається за температури 863 °C.

					БР 2526.00.00.00ПЗ	Арк.
						10
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

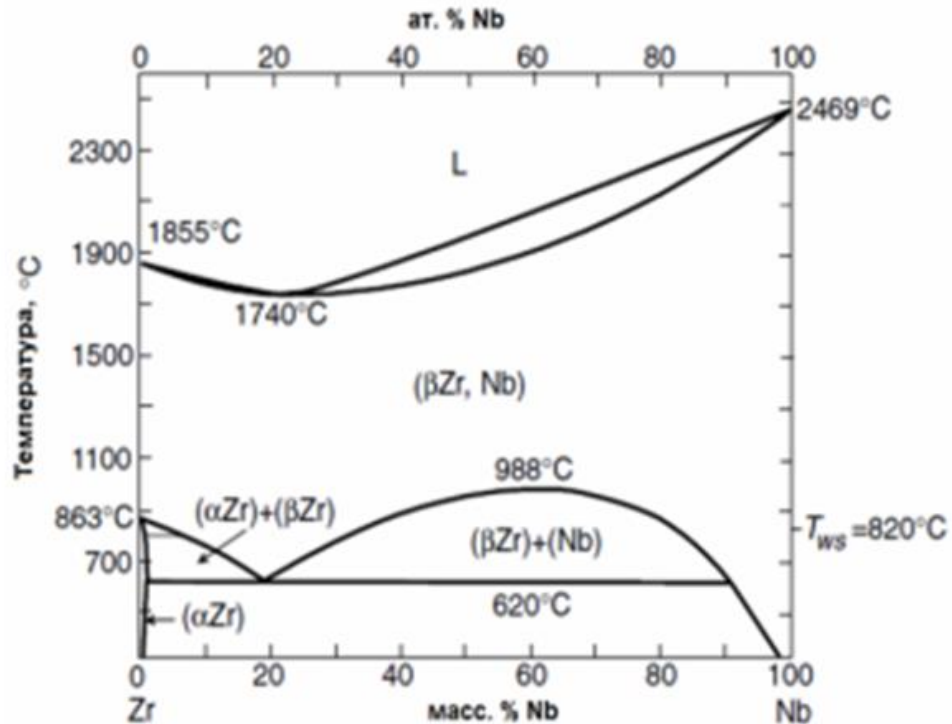


Рисунок 1.1 – Діаграма станів Zr-Nb з межами об'ємних фазових перетворень (жирні, суцільні лінії) та лінія, що відокремлює область GB-перетворення від області фазового перетворення у тілі β-зерен (тонка суцільна лінія, T_{ws})

Для цирконію характерна інтенсивна взаємодія з воднем, азотом та киснем, розчиненими в рідких металічних теплоносіях. Унаслідок цього порушується формування захисної оксидної плівки, що знижує корозійну стійкість цирконієвих сплавів у середовищах, забруднених зазначеними газами.

На початковій стадії корозії на поверхні цирконію утворюється тонка оксидна плівка з тетрагональною або кубічною кристалічною решіткою. При цьому між кристалічними ґратками цирконію та оксиду цирконію існує структурна відповідність. Якщо ж відбувається навіть короточасне локальне порушення тепловідводу, що спричиняє підвищення температури стінки, виникає локальна корозія цирконієвих сплавів. Після відновлення нормальної температури процес руйнування не припиняється, а поширюється на сусідні ділянки матеріалу.

Таблиця 1.1 – Рівноважні фази системи Zr – Nb, [10]

Позначення		Основні характеристики
Zr	α -Zr	Низькотемпературний стан Zr, ГЦС-гратка, параметри гратки: $a=0,32316$ нм, $c = 0,51475$ нм, $c/a=1,5929$. Температура перетворення α -Zr $\rightarrow\beta$ -Zr складає 863°C
	β -Zr	Високотемпературний стан Zr, ОЦК-гратка, параметри гратки за температури перетворення $a=0,36090$ нм. Температура плавлення 1855°C
Nb		ОЦК-гратка. Температура плавлення 2469°C
α_{Zr}		Обмежений твердий розчин ніобію в α -Zr
β_{Zr}		Сплав Zr-Nb, який близький до монотоктеїдного
β_{Nb}		Обмежений твердий розчин цирконію в Nb
Zr rich β		β -фаза, збагачена цирконієм
Nb rich β		β -фаза, збагачена ніобієм

Таблиця 1.2 – Інваріантні реакції системи Zr-Nb

Реакція	Тип реакції	Температура, $^\circ\text{C}$	Вміст Nb, ат %
$L \leftrightarrow \beta(\text{Zr, Nb})$	Конгруентна	1740	21,71
$\beta \leftrightarrow \alpha_{\text{Zr}} + \beta_{\text{Nb}}$	Моноотектоїдна	620	18,7

Цирконієві сплави здатні формувати оксидну плівку на поверхні навіть за нормальних умов, утворюючи нову фазу на межі з основним металом [4]. На початкових етапах росту діоксиду цирконію його кристалічна решітка є когерентною з решіткою цирконію. Проте через значну різницю між міжатомними відстанями гексагональної решітки цирконію та моноклінної решітки ZrO_2 у приграничній області виникають деформації.

Найбільше деформується саме решітка діоксиду цирконію, що росте. У результаті моноклінна структура оксиду зазнає викривлення, а оксидна плівка виявляється міцно зчепленою з металевою основою. Така взаємодія стабілізує розташування іонів та ускладнює їхню дифузію через оксидний шар [10].

					БР 2526.00.00.00ПЗ	Арк.
						12
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Після досягнення певної критичної товщини оксидної плівки, яка залежить від температури, сили дифузії врівноважуються силами, пов'язаними з викривленням кристалічної решітки оксиду. Це призводить до сповільнення переміщення аніонів кисню та вакансій, унаслідок чого встановлюється стабільна швидкість окиснення.

Концентрація ніобію суттєво впливає на характер фазових перетворень у сплавах Zr-Nb. Якщо вміст Nb нижчий за критичне значення (6 ... 7 ат. %), то при швидкому охолодженні реалізується перетворення $\beta \rightarrow \alpha'$. Механізм такого перетворення визначається хімічним складом і швидкістю охолодження. Для цирконієво-ніобієвих сплавів характерні два типи перетворень: мартенситне, яке є бездифузійним, та бейнітне, що супроводжується дифузійним перерозподілом ніобію [10].

Ніобій є β -стабілізатором, тому зі збільшенням його концентрації температура мартенситного перетворення в системі Zr-Nb знижується.

У роботі [11] досліджено вплив швидкості загартування з однофазної β -області на структуру та механічні властивості сплаву Zr-2,5%Nb, що містив до 0,11 мас.% кисню. Встановлено, що зі зміною швидкості охолодження змінюється структура продуктів $\beta \rightarrow \alpha$ -перетворення. За швидкостей близько 2000 °C/с формується двійникований мартенсит; у діапазоні 30 ... 400 °C/с – мартенсит ковзання; а при швидкості близько 25 °C/с утворюються продукти немартенситного типу, які часто називають масивним мартенситом.

Підвищення вмісту ніобію в загартованих із β -області сплавах Zr-Nb поступово змінює структуру матеріалу: від масивного (рейкового) мартенситу до пластинчастої структури з дислокаціями, а згодом – до структури, сформованої здвійникованими мартенситними пластинами [12, 13].

					БР 2526.00.00.00ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		13

1.4. Корозійні властивості цирконієвих сплавів в воді і в парі

На сьогодні в багатьох країнах світу активно проводяться дослідження, спрямовані на вдосконалення наявних цирконієвих сплавів та розроблення нових матеріалів, здатних забезпечувати надійну роботу в умовах ядерних реакторів за температур 300 ... 350 °С у воді високих параметрів [14].

Результати проведених випробувань наведені на рисунку 1.2.

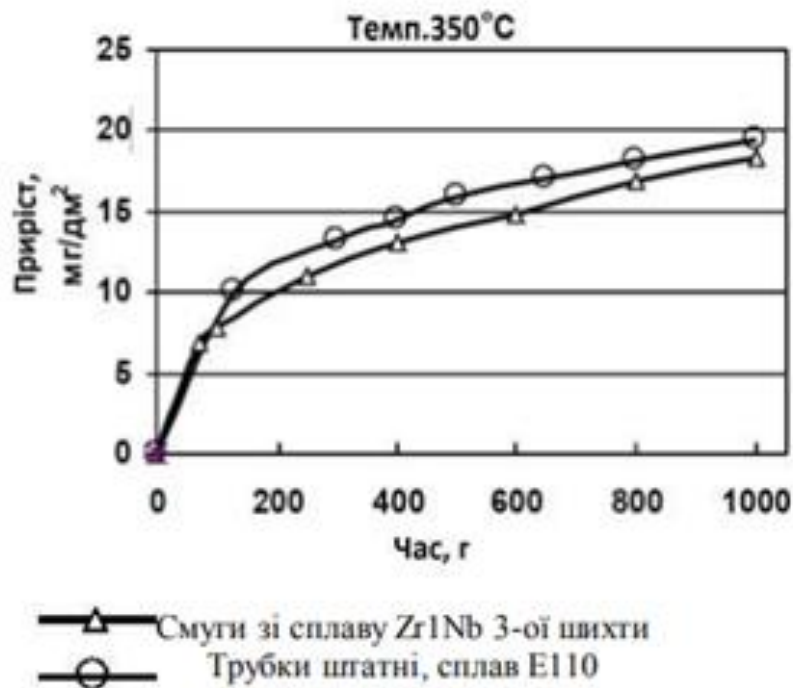
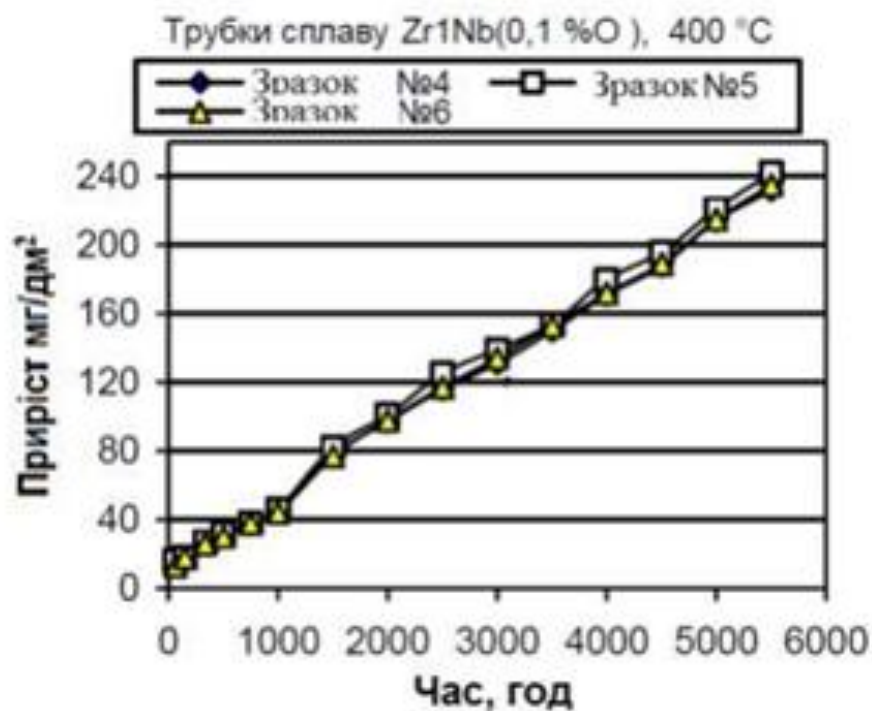


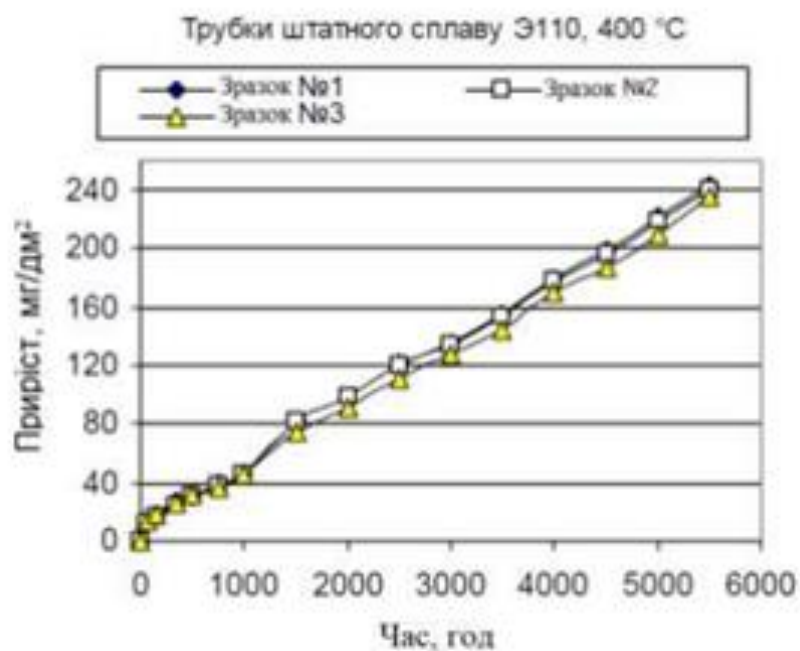
Рисунок 1.2 – Кінетика корозії цирконієвих сплавів в високотемпературній воді складу теплоносія в реакторі ВВЕР-1000 за температури 350° С і тиску 16,5 МПа

Із рисунка видно, що для цирконієвого сплаву, легованого ніобієм, у середовищі води високих параметрів характерне утворення оксидної плівки, приріст якої практично відповідає приросту плівки стандартного сплаву E110. Сформовані оксидні плівки мають темно-синє або темно-сіре забарвлення.

Результати випробувань зразка сплаву Zr-1%Nb у такому самому середовищі, але за підвищених температур, наведені на рисунку 1.3.



а)



б)

Рисунок 1.3 – Тривалі випробування в водяній парі зразків із сплаву Zr1Nb (0,1 % O) (а) і штатного сплаву E110 (б) за температури 400° C

Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата

БР 2526.00.00.00ПЗ

Арк.

15

1.5. Висновки та постановка мети і завдань досліджень

Незважаючи на високу корозійну стійкість у більшості агресивних середовищ, цирконієві сплави характеризуються недостатньою стійкістю до корозійно-ерозійного руйнування.

Багато традиційних методів нанесення покриттів не можуть ефективно застосовуватися для покращення цього показника через низьку адгезію покриттів до цирконієвих сплавів, можливе наводнення матеріалу, а також недостатню товщину або твердість сформованих шарів.

Перспективним підходом є використання плазмово-електролітних технологій, які дають змогу формувати оксидокерамічні покриття з високою адгезією, значною товщиною та покращеними функціональними властивостями. У зв'язку з цим актуальним завданням є дослідження фізичних і технологічних параметрів процесу формування таких покриттів, а також оцінка їхніх властивостей.

Метою роботи є визначення корозійних властивостей цирконієвого сплаву Zr-2,5%Nb у середовищі 10% HCl, а також дослідження й аналіз взаємозв'язку між режимами синтезу та фізико-механічними характеристиками оксидокерамічних покриттів, сформованих на поверхні цього сплаву.

Для досягнення поставленої мети необхідно виконати такі завдання:

- а) встановити оптимальні режими синтезу покриттів;
- б) визначити мікротвердість синтезованих покриттів залежно від умов їх отримання;
- в) дослідити товщину оксидокерамічних покриттів;
- г) оцінити вплив агресивного середовища на корозійні властивості покриттів, сформованих на цирконієвому сплаві;
- д) розробити заходи з охорони праці та захисту навколишнього середовища.

					БР 2526.00.00.00ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		16

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Характеристика об'єкту досліджень

Об'єктом дослідження є цирконієвий сплав Zr-2,5%Nb з нанесеним на поверхню оксидокерамічним покриттям.

Хімічний склад сплаву включає: 2 ... 2,5% Nb, 0,07 ... 0,2% Fe, 1,2 ... 1,7% Sn, 0,03 ... 0,08% Ni, 0,05 ... 0,15% Cr, решта – Zr.

Для сплаву характерні такі фізико-механічні властивості: твердість у відпаленому стані становить HB = 42 Мпа, а після загартування та старіння твердість HB підвищується до 105 МПа.

Сплав добре зміцнюється внаслідок термічної обробки та характеризується високою технологічністю як у гарячому, так і в холодному стані. Гаряча деформація можлива в широкому температурному інтервалі 350 ... 450 °С. При кімнатній температурі матеріал може деформуватися як у відпаленому, так і в загартованому стані.

Механічні властивості напівфабрикатів після загартування та природного старіння значною мірою визначаються умовами попередньої обробки. Зокрема, у пресованих профілях, виготовлених із литого зливка, після термічної обробки досягаються максимальні значення міцності 46 ... 50 кг/мм². Сплав також характеризується задовільною зварюваністю.

Матеріал широко застосовується для виготовлення силових елементів авіаційних конструкцій, автомобільних кузовів, труб та інших деталей, що експлуатуються при температурах до 230 °С.

					БР 2526.00.00.00ПЗ	Арк.
						17
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

2.2. Методика встановлення електрофізичних параметрів синтезу при ПЕО

За умов підтримання заданих значень густини анодного та катодного струмів відповідні напруги, які вимірюються вольтметрами V_a і V_k , стабілізуються протягом кількох хвилин. Залежно від складу електроліту та відстані між електродами в процесі синтезу покриттів можуть спостерігатися незначні лінійні зміни анодної (V_a) і катодної (V_k) напруг.

Для великих міжелектродних відстаней напруги дещо зменшуються, тоді як при менших відстанях вони залишаються практично сталими або незначно зростають. Лінійний характер зміни напруг свідчить про стабільність процесу формування покриття.

При переході від менш концентрованих електролітів до більш концентрованих, а також зі зменшенням відстані між електродами різниця між величинами анодної та катодної напруг зменшується.

2.3. Методика виготовлення косого шліфа для мікроаналізу металу з покриттям

Виготовлення косого шліфа є спеціальним методом підготовки зразків, який дає можливість детально досліджувати структуру поверхневого шару та топографію поверхні матеріалу.

Суть методу полягає у нахилі площини полірування під невеликим кутом до поверхні зразка (рисунок 2.1). У результаті цього в зоні перетину площини полірування із поверхнею зразка виникає ефект «розширення» перерізу. Величина такого розширення дорівнює косекансу кута нахилу. Наприклад, кут $5^{\circ}44'$ забезпечує приблизно десятикратне збільшення ширини досліджуваної ділянки.

Хоча нахил поверхні можна сформувати ще до монтажу зразка за допомогою шліфувального круга, на практиці частіше застосовують нахилання

					БР 2526.00.00.00ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		18

зразка в прес-формі під кутом близько 6° . Для цього у форму вводять тонкий дріт або металеву прокладку заданої товщини, які розташовують паралельно похилій поверхні. Такий підхід дозволяє легко визначити коефіцієнт «розширення», вимірюючи видиму під мікроскопом товщину прокладки або еліптичний поперечний переріз дроту.

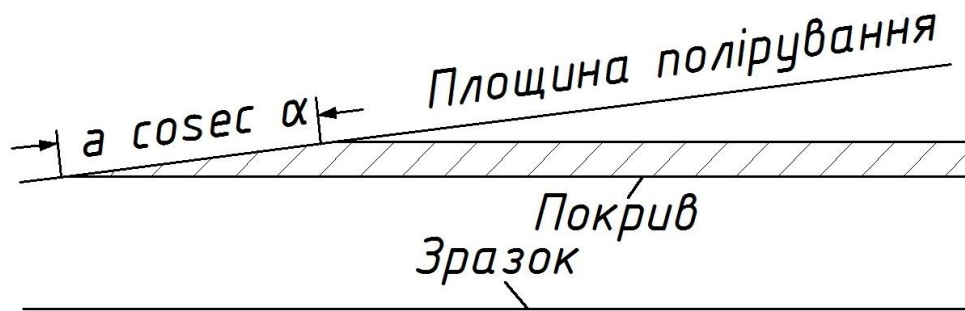


Рисунок 2.1 – Схема виготовлення косого шліфа

Після виготовлення косого шліфа виконували його шліфування, полірування та травлення. У результаті цих операцій були отримані мікрошліфи, які надалі використовувалися для проведення мікроструктурних досліджень (рисунок 2.2).

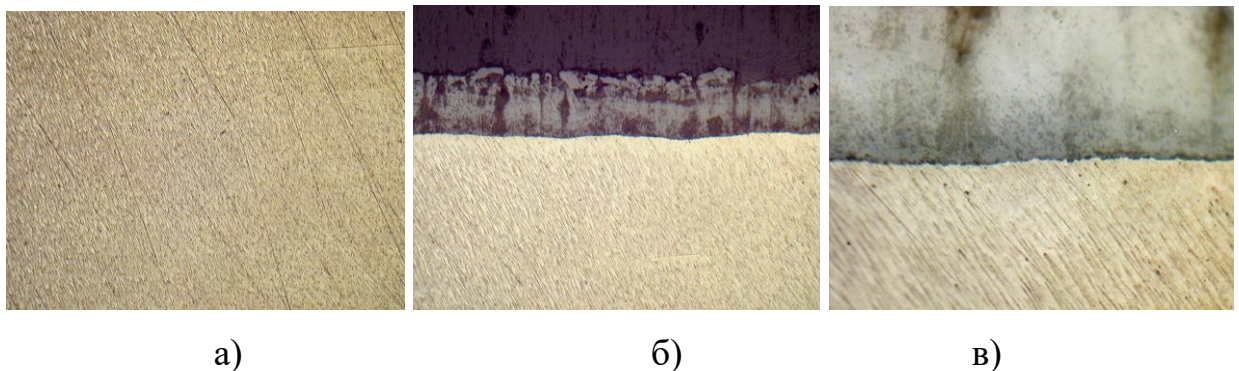


Рисунок 2.2 – Шліф основного металу (а) (x150) та цирконієвого сплаву з покриттям:

б – до травлення (x100);

в – після травлення (x150)

					БР 2526.00.00.00ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		19

Мікроструктури на мікрошліфах з без покриттів та з нанесеними покриттями аналізували за різних збільшень. Особливу увагу приділяли границі розділу метал – покриття, після чого робили висновки.

2.4. Встановлення мікротвердості цирконієвих оксидних покриттів

Метод визначення мікротвердості застосовують для дослідження твердості окремих фаз і структурних складових матеріалу, вимірювання твердості всередині зерен, тонких поверхневих шарів після хіміко-термічної обробки, а також тонколистових матеріалів і фольги.

Випробування проводяться відповідно до вимог ГОСТ 9450-76. Суть методу полягає у вдавлюванні в поверхню зразка алмазного наконечника у формі піраміди під дією навантаження Р.

Під час випробувань величина навантаження може змінюватися в межах 0,005 ... 0,5 кгс. Число мікротвердості Н (кгс/мм²) визначають як відношення прикладеного навантаження до умовної площі бічної поверхні відбитка.

Для спрощення розрахунків використовують таблиці, наведені в додатку до ГОСТ 9450-76, де значення мікротвердості визначають залежно від прикладеного навантаження та довжини діагоналі відбитка. Зі збільшенням довжини діагоналі твердість матеріалу зменшується.

Вимірювання проводять на плоскій полірованій поверхні зразка. Під час підготовки особливу увагу приділяють запобіганню наклепу та локальному нагріванню поверхні, оскільки це може суттєво вплинути на результати вимірювань.

Величину навантаження обирають з урахуванням розмірів досліджуваної ділянки та товщини зразка або поверхневого шару. Мінімальна товщина зразка повинна перевищувати довжину діагоналі відбитка не менше ніж у 1,5 раза. Відстань від центру відбитка до краю зразка або до сусіднього відбитка має бути не меншою за 2d.

					БР 2526.00.00.00ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		20

Випробування зазвичай виконують на приладі ПМТ-3. Зразок встановлюють на плоску пластину, закріплену на поворотному столику. Якщо поверхня зразка не є плоскою, для фіксації використовують пластилін. Через окуляр проводять наведення на різкість до отримання чіткого зображення поверхні.

На шток навантажувального механізму встановлюють вантаж, після чого за допомогою рукоятки плавно переміщують столик і здійснюють навантаження зразка. Далі столик повертають у вихідне положення та за допомогою окулярного мікрометра вимірюють діагональ відбитка з точністю $\pm 0,5$ найменшого поділу шкали. При збільшенні об'єктива 30–40 визначають різницю між показами мікрометра, яку множать на 0,3, оскільки ціна поділки барабана становить 0,3 мкм. Таким чином отримують довжину діагоналі відбитка в мікрометрах.

Визначення мікротвердості є високоточним методом, що потребує ретельного виконання всіх операцій. На точність результатів можуть негативно впливати вібрації приладу, поштовхи, різке прикладання навантаження, неправильна підготовка або закріплення зразка, недостатнє фокусування, а також пошкодження алмазної піраміди. Тому перед початком випробувань обов'язково перевіряють правильність налаштування та калібрування приладу.

2.5. Мікроструктурний аналіз

Мікроструктурний аналіз дає можливість досліджувати металографічні особливості матеріалів при збільшеннях від 50 до 2000 разів. За допомогою цього методу визначають морфологію, форму, розміри, кількість і розташування структурних складових, аналізують зміни структури після термічної, механічної або корозійної дії, а також виявляють мікродефекти — тріщини, пори, пустоти та інші порушення суцільності металу.

Дослідження проводять шляхом спостереження відполірованої та протравленої поверхні зразка — мікрошліфа — у полі зору оптичного або

					БР 2526.00.00.00ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		21

електронного мікроскопа. Структуру, що спостерігається під час таких досліджень, називають мікроструктурою.

Основним об'єктом дослідження є мікрошліф – спеціально підготовлений зразок із відповідно обробленою поверхнею. Процес виготовлення мікрошліфа включає вирізання зразка, шліфування, полірування та травлення поверхні.

Зразок необхідно вирізати з такої ділянки виробу, яка найбільш повно характеризує структуру матеріалу. У випадку структурної неоднорідності відбирають декілька зразків із різних зон. Для вирізання використовують ножівки, токарну та фрезерну обробку, електроерозійне або електрохімічне різання. Попереднє вирівнювання поверхні виконують обпилюванням чи шліфуванням із застосуванням інтенсивного охолодження, щоб уникнути наклепу та перегріву, які можуть змінити структуру матеріалу. Найзручнішою формою зразків є циліндрична або призматична з розмірами 10 ... 30 мм.

Для отримання чіткого зображення поверхня мікрошліфа повинна бути максимально плоскою як у центральній частині, так і по краях.

Шліфування здійснюють вручну або механізовано із застосуванням шліфувального паперу, який класифікують за розміром абразивних частинок (150 ... 10 мкм), типом абразивного матеріалу (карбід кремнію, корунд, кварц), матеріалом основи (папір або тканина).

Процес шліфування починають із грубозернистого абразиву та поступово переходять до дрібнозернистого. Після кожної зміни шліфувального паперу зразок очищають, змінюють напрямок шліфування на 45 ... 90° та продовжують обробку до повного усунення рисок від попереднього етапу.

Ручне шліфування виконують на закріпленому шліфувальному папері, рівномірно притискаючи зразок під час руху. Механічне шліфування проводять на спеціальних верстатах з обертовими дисками, на яких фіксується шліфувальний папір.

Полірування призначене для усунення залишкових рисок після шліфування та отримання дзеркальної поверхні. Для цього використовують суспензії або пасти дрібнодисперсних абразивів, найчастіше алмазні пасти.

					БР 2526.00.00.00ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		22

Завершальне полірування здійснюють порошками з розміром частинок 1 ... 3 мкм.

Найбільш поширеними є механічне та електролітичне полірування. Механічне полірування проводять на верстатах з обертовими дисками, покритими тканиною або сукном, на які наносять полірувальний матеріал. Електролітичне полірування здійснюють у ванні з електролітом.

Після полірування у світлому полі мікроскопа зазвичай можна спостерігати лише неметалеві включення та дефекти суцільності. Для виявлення мікроструктурних складових застосовують хімічне або електролітичне травлення.

Під час хімічного травлення поліровану поверхню занурюють у спеціальний реактив на певний час – до появи матовості та втрати блиску. Як травники використовують водні або спиртові розчини кислот, солей чи лугів. Електролітичне травлення проводять у ванні з електролітом.

Суть процесу травлення полягає у неоднаковій швидкості розчинення різних структурних складових. Через різницю електродних потенціалів між окремими ділянками структури утворюються мікрогальванічні пари, у яких анодні ділянки розчиняються швидше, формуючи характерний рельєф поверхні. Після завершення травлення мікрошліф промивають водою, спиртом і висушують.

2.6. Методика встановлення корозійної стійкості

Корозійні властивості сплавів і нанесених покриттів досліджували за допомогою поляризаційних кривих, отриманих у потенціодинамічному режимі на потенціостатах ПИ-50 (рисунок 2.2).

На поверхні електрода виділяли робочу ділянку площею $S = 1 \times 10^{-4} \text{ м}^2$, тоді як інші частини поверхні ізолювали епоксидним лаком.

					БР 2526.00.00.00ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		23

Для досліджень цирконієвих сплавів як корозійні середовища використовували 10%-ні розчини NaCl та HCl. Для титанових сплавів ПТ-7М і ВТ-8 застосовували 80%-ний розчин сірчаної кислоти, 10% HCl, а також розчин 10% HCl з додаванням 0,1% HF.



Рисунок 2.2 – Загальний вид установки IPC-PRO+ПК IBM PC.

					БР 2526.00.00.00ПЗ	Арк.
						24
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

3.1. Стадійність синтезу оксидокерамічних покриттів на цирконієвому сплаві за різних параметрів обробки

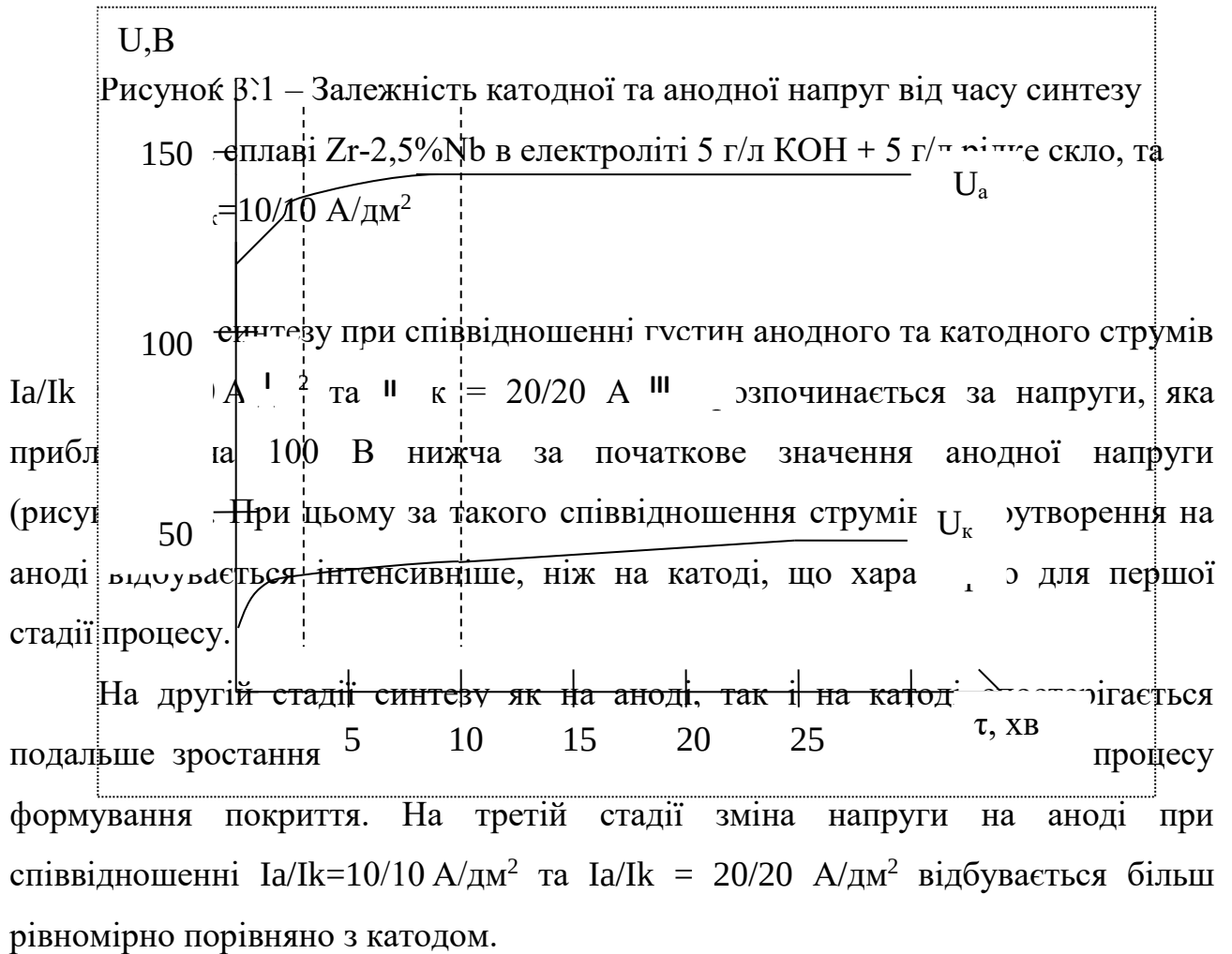
На цирконієвих сплавах, оксиди яких здатні існувати у кількох поліморфних модифікаціях, можливо формувати покриття із наперед заданими властивостями. Утворення високотемпературних модифікацій оксидів забезпечується шляхом підведення до зони реакції висококонцентрованої енергії. Такий процес реалізується в електричній плазмі іскрового або мікродугового розряду в електроліті на водній основі. Кисень, що виділяється внаслідок дисоціації води, частково взаємодіє з металом, утворюючи на його поверхні оксидний шар [7].

Формування покриття відбувається в електричному полі, яке слугує джерелом енергії для перебігу плазмохімічних реакцій на робочому електроді. При збільшенні напруги в системі «метал – електроліт» можна виділити три характерні області анодного процесу: I – фарадеївська, II – іскріння, III – мікродугових розрядів. Області стадійності процесу синтезу покриттів на сплаві Zr – 2,5% Nb представлені на рисунку 3.1.

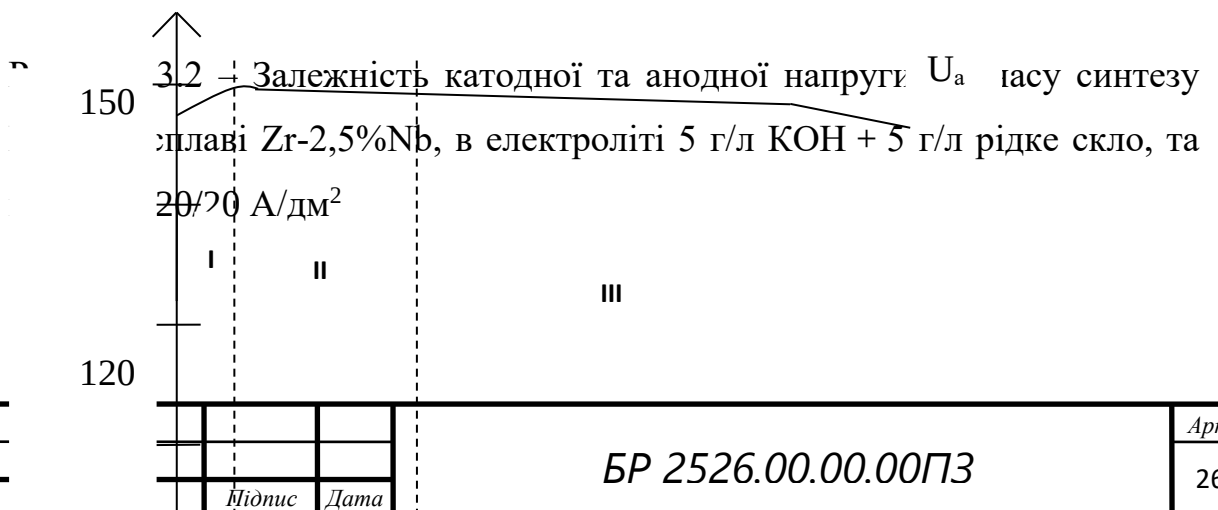
Кожна з даних областей, які існують в процесі синтезу покриття має свої особливості. Так, у фарадеївській області відбувається процес анодування. Кисень, необхідний для формування оксидної плівки, утворюється внаслідок електролізу електроліту. Зі зростанням позитивного анодного потенціалу активізується процес окиснення, під час якого відбувається виділення електронів. Подальше підвищення анодного потенціалу спричиняє пробій оксидної або напівпровідникової плівки на аноді. Такий пробій відбувається через інжекцію електронів із забороненої зони в зону провідності під дією електричного поля.

					БР 2526.00.00.00ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		25

У каналі пробою температура різко зростає, що призводить до дисоціації та іонізації електроліту і формування плазмового згустку, в якому відбуваються плазмохімічні реакції синтезу покриття [6].



На зразку, синтезованому в аналогічному електроліті, але за вищого співвідношення густин струмів, нестехіометричний оксид на поверхні не утворюється.



На рисунку 3.2 наведено залежність зміни анодної та катодної напруг у процесі синтезу покриттів методом плазмоелектролітної обробки при співвідношенні густин струмів $I_a/I_k=20/20$ А/дм². За такого режиму синтез розпочинається при значеннях напруги 144 В на аноді та 29 В на катоді. На першій стадії процес супроводжується поступовим зростанням напруги.

На другій стадії спостерігається подальше підвищення анодної та катодної напруг, що свідчить про стабільний і рівномірний перебіг процесу синтезу покриття.

Для режиму із співвідношенням струмів $I_a/I_k=20/20$ А/дм² на третій стадії напруга на аноді та катоді повільно зменшується, на відміну від процесу, який спостерігається при менших значеннях густини струму, де зміна напруги відбувається інтенсивніше.

3.2. Аналіз механічних властивостей оксидної кераміки на цирконієвому сплаві

Досліджували мікротвердість цирконієвого сплаву до та після плазмоелектролітного оксидування. Режими синтезу були наступні: склад електроліту 5 г/л КОН+5г/л рідке скло, співвідношення струмів $I_a/I_k=10/10$ А/дм² (зразок № 1) та $I_a/I_k=20/20$ А/дм² (зразок № 2). В таблиці 3.1 представлені результати механічних випробувань покриттів, сформованих на поверхнях цирконієвого сплаву за різних режимів синтезу.

Таблиця 3.1 – Мікротвердість ОКП синтезованого в електроліті 5 г/л КОН +5 г/л рідке скло за час синтезу $\tau=30$ хв.

№	I_a/I_k , А/дм ²	H_μ , ГПа
1	10/10	8,5
2	20/20	9

Мікротвердість оксидокерамічних покриттів, сформованих цирконієвому сплаві в електроліті складу 5 г/л КОН + 5 г/л рідкого скла, при співвідношеннях

густин струмів $I_a/I_k=10/10$ А/дм² досягає 8,5 ГПа, тоді як при $I_a/I_k=20/20$ А/дм² вона зростає до 9 ГПа (рисунок 3.3).

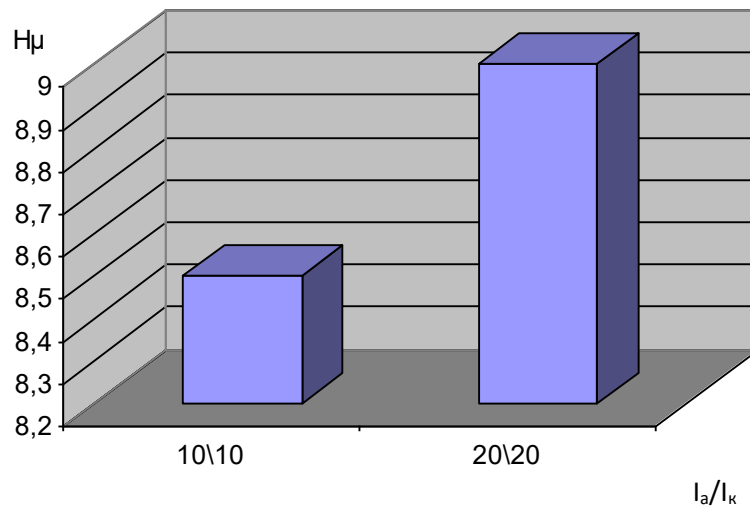


Рисунок 3.3 – Мікротвердість ОКП в електроліті 5 г/л КОН + 5 г/л рідке скло за співвідношення струмів $I_a/I_k=10/10$ А/дм² та $I_a/I_k=20/20$ А/дм²

За нижчих співвідношень анодного та катодного струмів значення мікротвердості покриттів є меншими порівняно з режимами, що характеризуються вищими густинами струмів. При цьому значення мікротвердості змінюються по товщині покриття.

За вищих співвідношень струмів спостерігається незначне підвищення мікротвердості. Зокрема, на відстані 15 мкм від основи сплаву мікротвердість оксидокерамічного покриття становить 2,8 ГПа, тоді як на поверхні покриття вона досягає 9 ГПа (таблиця 3.2).

Таблиця 3.2 – Мікротвердість ПЕО-покриття на цирконієвому сплаві по товщині покриття в електроліті 5 г/л КОН + 5 г/л рідке скло при співвідношенні струмів $I_a/I_k=10/10$ А/дм² та $I_a/I_k=20/20$ А/дм²

№	I_a/I_k , А/дм ²			
	10/10		20/20	
	τ , мкм	H_μ , ГПа	τ , мкм	H_μ , ГПа

1	20	2,3	15	2,8
2	40	6	40	8
3	60	8,5	60	9

При формуванні покриття зі зменшенням його товщини спостерігається також зниження мікротвердості. На рисунках 3.4 та 3.5 представлено результати проведених досліджень зміни твердості покриття від його товщини для зразків №1 та № 2. Зміна значень мікротвердості насамперед обумовлена нерівномірним розподілом оксидних фаз і пористості по товщині оксидокерамічного покриття. Згідно з літературними даними, структура ОКП складається з фаз рутилу та анатазу [4].

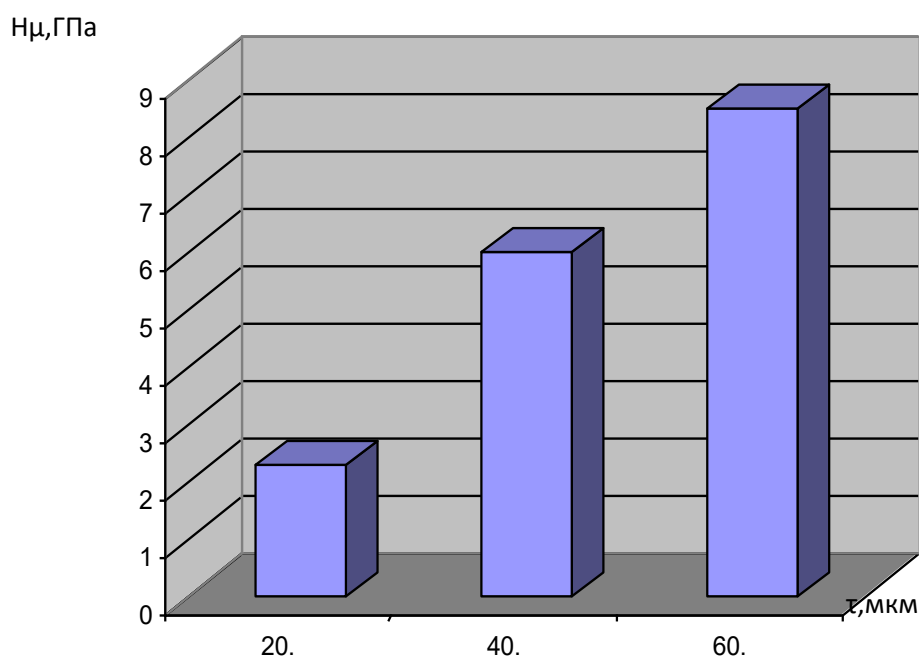


Рисунок 3.4 – Мікротвердість ОКП в електроліті 5г/л КОН +5г/л рідке скло за співвідношення струмів $I_a/I_k=10/10$ А/дм²

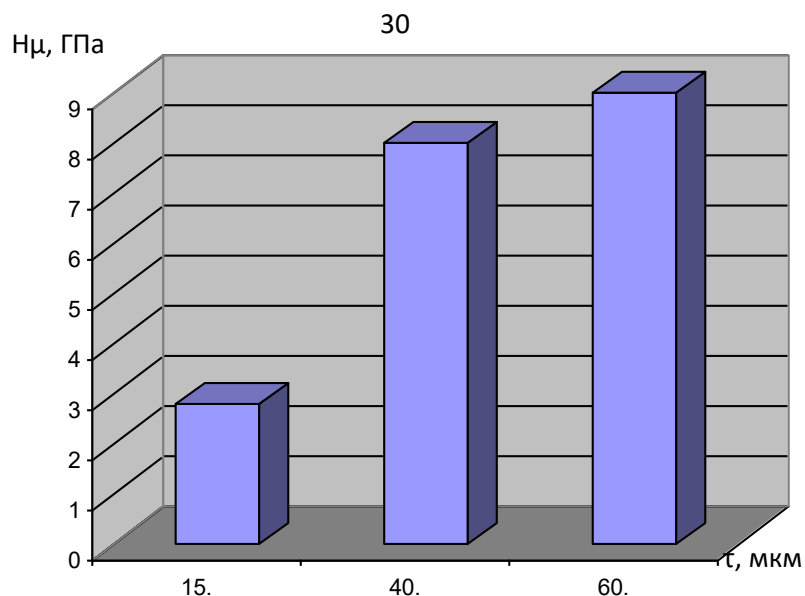


Рисунок 3.5 – Мікротвердість ОКП в електроліті 5^{г/л} КОН +5^{г/л} рідке скло за співвідношення струмів $I_a/I_k=20/20$ А/дм²

Мікротвердість покриттів по їх товщині, зразка № 1 на відстані від основного металу 50 мкм є на 4 ГПа меншою, а ніж на відстані 55 мкм при тому що ОКП на поверхні має $H_\mu=16$ ГПа (рисунок 3.6).

Для зразка № 1 мікротвердість покриття на такій же відстані дорівнює 16 ГПа. По товщині синтезованого покриття її значення наступні: на відстані від основного металу 30 мкм $H_\mu=10$ ГПа. При вимірюванні на 10 мкм ближче до поверхні, значення мікротвердості дорівнює 12 ГПа.

В таблиці 3.4 предсталено результати зміни твердості ПЕО- покриттів на цирконієвому сплаві, синтезованого за режиму № 2.

Таблиця 3.4 – Мікротвердість ПЕО-покриттів на цирконієвому сплаві по перерізу (зразок № 2)

№	I_a/I_k , А/дм ²			
	10/10		20/20	
	τ, мкм	H_μ , ГПа	τ, мкм	H_μ , ГПа
1	50	10	30	10
2	55	14	40	12
3	60	16	60	14

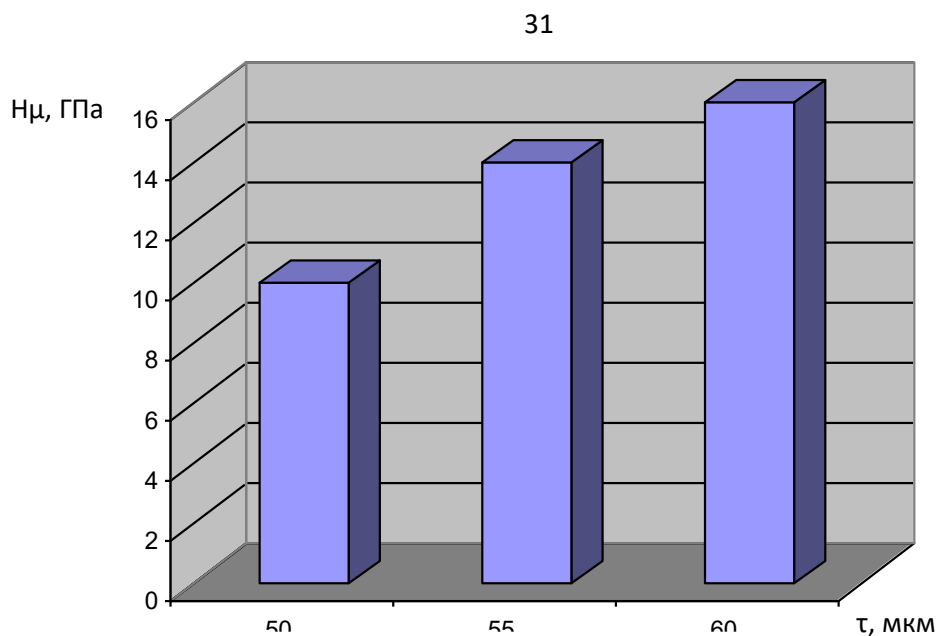


Рисунок 3.6 – Мікротвердість покриття на цирконієвому сплаві (зразок № 1)

На рисунку 3.7 представлено результати мікротвердості ПЕО-покриттів на цирконієвому сплаві по товщині покриття на відстанях 30 мкм, 40 мкм і 60 мкм.

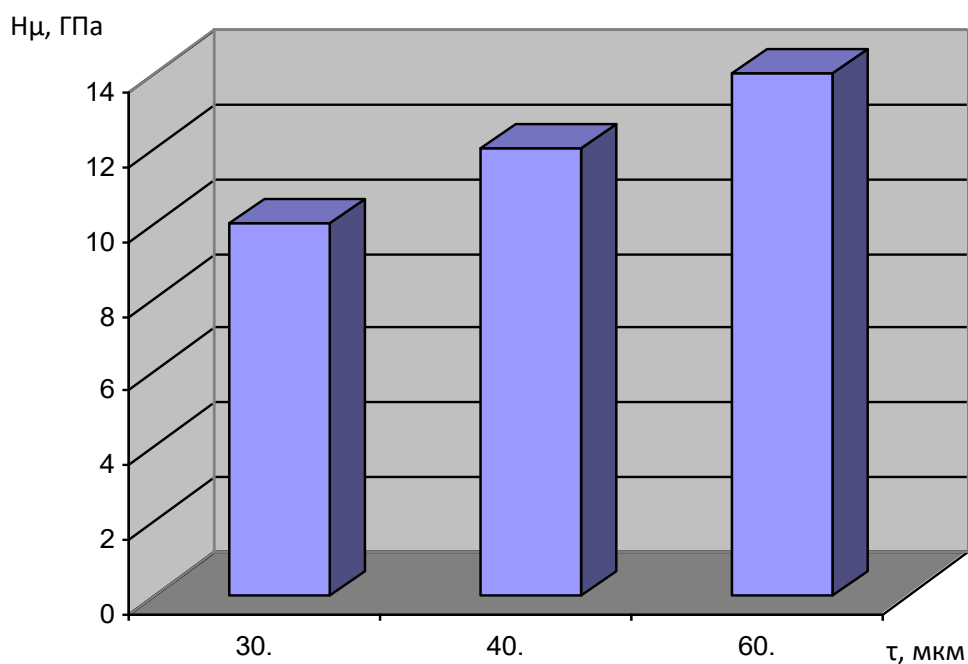


Рисунок 3.7 – Мікротвердість покриттів на цирконієвому сплаві (зразок № 2)

3.3. Вплив режимів обробки цирконієвого сплаву на товщину ПЕО покриттів

Зміна вольт-амперних параметрів процесу синтезу оксидного покриття неоднозначно впливає на його товщину. Дослідження товщини оксидокерамічних покриттів, сформованих на цирконієвому сплаві в електроліті складу 5 г/л КОН + 5 г/л рідкого скла, проводили при співвідношеннях густин струмів $I_a/I_k=10/10$ А/дм² та $I_a/I_k=20/20$ А/дм² (таблиця 3.5, рисунок 3.8).

Отримані результати показали, що найбільша товщина покриття, яка складає близько 62 мкм досягається при співвідношенні струмів $I_a/I_k=20/20$ А/дм². Використання режиму $I_a/I_k=10/10$ А/дм² призводить до зменшення товщини оксидокерамічного покриття приблизно на 4 мкм, що також підтверджується його зовнішнім виглядом.

Таблиця 3.5 – Значення товщини покриття в електроліті 5 г/л КОН+5 г/л рідкого скла

№	Склад електроліту КОН+ рідке скло, г/л	Густина струмів I_a/I_k , А/дм ²	Товщина τ , мкм
1	5+5	10/10	58
2	5+5	20/20	62

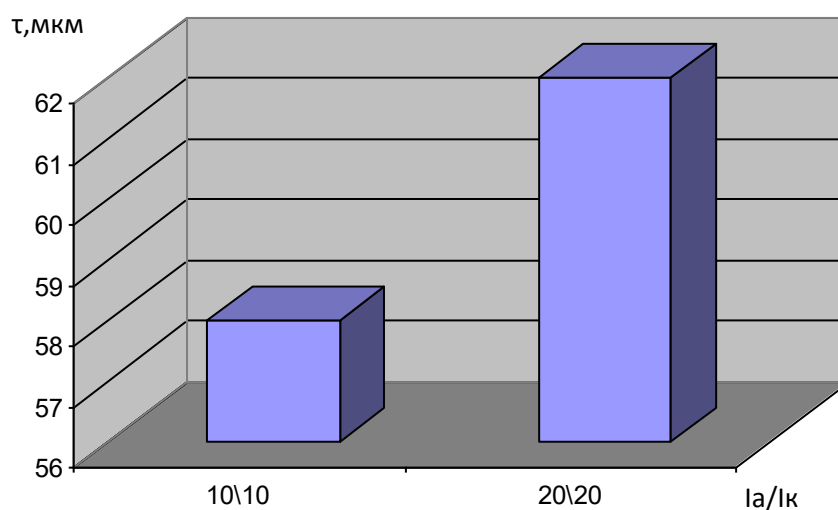


Рисунок 3.8 – Товщина покриттів, синтезованих за режимів № 1 та № 2

Найбільша товщина покриття на сплаві Zr – 2,5%Nb у досліджуваному лужному електроліті досягається при вищих значеннях густини струму. При цьому зміна товщини покриття, сформованого на сплаві, характеризується монотонним збільшенням зі зростанням густини струму.

Товщину оксидокерамічних покриттів, синтезованих на цирконієвому сплаві в електроліті складу 10 г/л КОН + 15 г/л рідкого скла, досліджували при співвідношеннях густин струмів $I_a/I_k=10/10$ А/дм² та $I_a/I_k=20/20$ А/дм² (таблиця 3.6, рисунок 3.9).

Отримані результати показали, що максимальна товщина покриття формується приблизно 75 мкм при $I_a/I_k=20/20$ А/дм².

Таблиця 3.6 – Значення товщини ОКП в електроліті 10^г/л КОН+15^г/л рідке скло

№	Склад електроліту КОН+ рідке скло, г/л	Густина струмів I_a/I_k , А/дм ²	Товщина τ , мкм
1	10+15	10/10	70
2	10+15	20/20	75

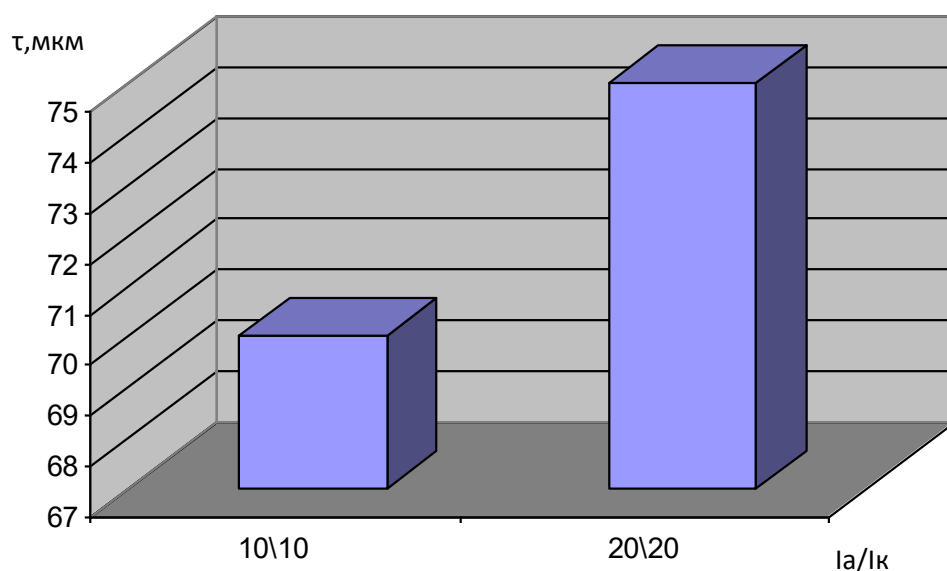


Рисунок 3.9 – Товщина покриттів в електроліті 10^г/л КОН+15^г/л рідке скло за співвідношення струмів $I_a/I_k=10/10$ А/дм² та $I_a/I_k=20/20$ А/дм²

При використанні меншої густини струму $I_a/I_k=10/10$ А/дм² в такого ж складу електроліту товщина оксидокерамічного покриття зменшується приблизно на 5 мкм.

3.4. Корозійностійкі властивості синтезованих покриттів на цирконієвому сплаві методом ПЕО

Під час експлуатації анодованих сплавів у корозійно-активних середовищах на окремих ділянках покриття можуть утворюватися вузькі канали з підвищеною іонною провідністю [16]. Саме такі дефектні області стають осередками локальної корозії сплаву [17, 18]. Через них агресивні аніони, зокрема іони хлору та молекули води, проникають крізь анодну плівку та взаємодіють із металевою основою, ініціюючи процеси руйнування.

Плазмоелектролітичні оксидокерамічні покриття загалом характеризуються високою хімічною інертністю та здатністю ефективно захищати поверхню металу. Однак наявність пор, які утворюються внаслідок дії іскрових і мікродугових розрядів під час синтезу, може створювати шляхи проникнення корозійно-активних компонентів до поверхні сплаву. У таких умовах можливе локальне корозійне руйнування металу або сплаву, що негативно впливає на захисні властивості покриття та скорочує термін експлуатації матеріалу.

У зв'язку з цим було проведено дослідження корозійної стійкості плазмоелектролітичних оксидокерамічних покриттів, сформованих на цирконієвих сплавах, у агресивному середовищі, який містить хлориди, адже відомо, що іони хлору негативно заряджені та середовище з їх вмістом має агресивну дію на цирконієвий сплав. Оцінювання корозійної поведінки здійснювали за величиною струмів корозії i_{cor} , які характеризують швидкість перебігу корозійних процесів.

Швидкість електродних реакцій, що визначають інтенсивність корозії, оцінювали за результатами електрохімічних досліджень та аналізом

					БР 2526.00.00.00ПЗ	Арк.
						34
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

поляризаційних кривих. Отримані результати показали, що після формування оксидокерамічних покриттів значення струмів корозії для всіх досліджуваних систем істотно знижуються. При цьому найбільший захисний ефект спостерігається саме в більш агресивних корозійних середовищах.

Аналіз поляризаційних кривих свідчить про те, що наявність оксидокерамічного покриття суттєво впливає на електрохімічні параметри корозії цирконієвого сплаву. Зокрема, спостерігається значне зменшення струмів корозії, що пояснюється зниженням інтенсивності розчинення компонентів сплаву та екрануванням металевої поверхні оксидним шаром.

Для не захищеного цирконієвого сплаву в середовищі 10% HCl потенціал корозії має від'ємне значення близько -370 mV (рисунок 3.10), а струм корозії становить приблизно 80 мА/м². Це свідчить про його недостатню корозійну стійкість у хлоридовмісному середовищі.

Після формування оксидокерамічних ПЕО-покриттів на основі цирконієвого сплаву значення струму корозії зменшується на 1 ... 2 порядки залежно від складу електроліту, використаного під час синтезу. Найнижчу корозійну стійкість серед досліджуваних покриттів має покриття, сформоване в малоконцентрованому електроліті на основі лугу та рідкого скла. Для такого покриття значення струму корозії становить $1,2 \times 10^{-3}$ А/м² (рисунок 3.10, крива 3).

					БР 2526.00.00.00ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		35

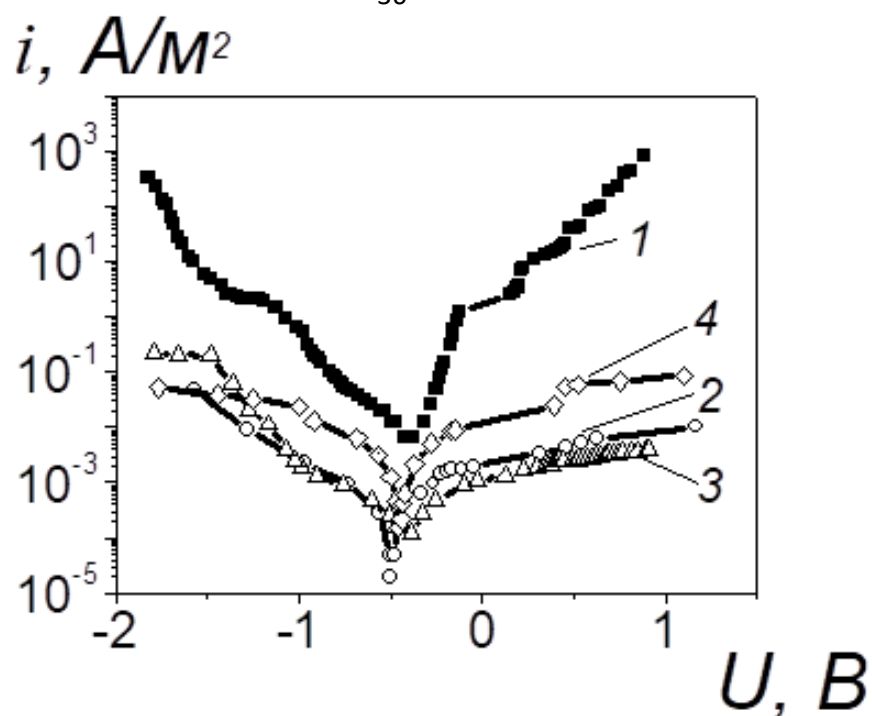


Рис. 3.10 – Поляризаційні криві цирконієвого сплаву (1) та його ОКП (2, 3) в розчині 10% HCl та загальний вигляд сплаву і покриття після корозії.

Подальше підвищення концентрації компонентів електроліту сприяє зменшенню струмів корозії, що свідчить про покращення захисних властивостей покриттів. Це можна пояснити формуванням більш щільної та менш пористої структури оксидного шару, яка ефективніше перешкоджає проникненню агресивних іонів до поверхні сплаву. Крім того, зі збільшенням концентрації електроліту покращуються умови формування стабільних оксидних фаз, що додатково підвищує корозійну тривкість покриттів.

Узагальнення результатів, отриманих у магістерській роботі, дало змогу встановити основні закономірності формування анодно-іскрових покриттів на титановому сплаві, а також визначити вплив режимів оксидування, складу електроліту та товщини покриття на його механічні властивості. Основні наукові та практичні результати роботи полягають у такому:

1. На основі аналізу закономірностей формування анодно-іскрових покриттів на титановому сплаві в лужних електролітах встановлено, що при гальваностатичному анодно-катодному режимі зі співвідношенням анодного та катодного струмів $I_a/I_k=1$ процес анодно-іскрового оксидування має стадійний характер. Початковою стадією є формування анодної плівки за електрохімічним механізмом.

2. Виявлено, що зі збільшенням концентрації електроліту процес синтезу покриття відбувається інтенсивніше та супроводжується підвищенням робочих напруг. Це свідчить про активізацію плазмохімічних процесів та пришвидшення формування оксидного шару.

3. Встановлено, що зі збільшенням співвідношення анодного та катодного струмів підвищується мікротвердість покриття. Крім того, значення мікротвердості змінюються по товщині покриття пов'язано з неоднорідністю фазового складу та пористості. Для сплаву Zr-2,5%Nb найбільші значення мікротвердості отримано при використанні більш концентрованого електроліту та режиму $I_a/I_k=20/20$ А/дм².

					БР 2526.00.00.00ПЗ	Арк.
						37
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Motta A.T., Holt R.A., Çolak Üner. Irradiation growth in zirconium at low temperatures by direct athermal deposition of vacancies at extended sinks // Reactor dosimetry in the 21st Century. 2003. P. 278–285.
2. International Atomic Energy Agency ([http:// www.iaea.org/](http://www.iaea.org/)), Division of Physical and Chemical Sciences, Nuclear Data Section, A-1400 AUSTRIA, CD ROM Edition, Request 2378.01, FENDL-2, May 1998 Version – Режим доступа: <https://www.nds.iaea.org/fendl20/>
3. Кириченко В.Г., Азаренков Н.А. Ядерно-физическое металловедение сплавов циркония. Харьков: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2012. 336 с. ISBN 978-966- 623-900-9
4. Цирконий и его сплавы: технологии производства, области применения. В.М.Ажажа, П.Н.Вьюгов, С.Д.Лавриненко, К.А.Линдт, А.П.Мухачев, Н.Н.Пипипенко: Обзор . Харьков : НН Ц ХФТИ , 1998. -89 с.
5. Т.П. Черняева, В.М. Грицина, Е.А. Михайлов, Р.Л. Василенко, Е.А. Слабоспицкая. Особенности структуры закаленных сплавов Zr-Nb // Вопросы атомной науки и техники. – 2011. – №2. С. 95-107.
6. C.D. Williams, R.W. Gilbert. On structural factors influencing the strength of martensitic α' quenched Zr-2.5%Nb // Proceedings of the International Conference on the Strength of Metals and Alloys. Tokyo, 1967. Sendai: 1968, p. 625-629.
7. B.-G. Choe, H.-G. Kim, Y.-H. Jeong. Effect of Nb and cooling rate during β -quenching on phase transformation of Zr alloys // Journal of the Korean Society for Heat Treatment. 2004, v. 17, N 5, p. 271-275.
8. . S. Banerjee, R. Krishnan. Martensitic transformation in zirconium – niobium alloys // Acta Metallurgica. 1971, v. 19, N 12, p. 1317-1326.
9. Исследование свойств труб из Э110 и Zr1Nb после окисления в парах воды в области температур 300...800 °С / [Петельгузов И.А., Ищенко Н.И., Слабоспицкая Е.А и др.]. – Х. : Научно-технический комплекс «Ядерный

					БР 2526.00.00.00ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		38

топливный цикл» ННЦ ХФТИ, 2006. – с 85 - 92 – (Серия «Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение»)

10. . D. Klapkiv, H. M. Nykyforchyn, V. M. Posuvailo. Спектральний аналіз електролітної плазми в умовах синтезу оксиду алюмінію. Фіз. Хім. механіка матеріалів. 1994. Т. 30. №3. – С. 70 – 82.

11. H. M. Nykyforchyn, W. Dietzel, M. D. Klapkiv. Synthesis of oxideceramic coating on magnesium alloys and their corrosion properties / Hight Temp. Material Proses. 7, 2003. - P. 214 – 246.

12. Dietzel W., Klapkiv M., Nykyforchyn H., Posuvailo V., Blawert C. Porosity and corrosion properties of electrolyte plasma coatings on magnesium alloys//Physicochemical Mechanics of Materials. – 2004. – t.40, №5. – P. 13-17.

13. Никифорчин Г. М., Повстяна Н. Ю. *, Клапків М. Д., Посувайло В. М. Корозійна тривкість цирконієвих та титанових сплавів і їх конверсійних оксидокерамічних покривів // Наукові нотатки. – Луцьк: ЛДТУ, 2004. – Випуск 15. – С.227 – 232.

					БР 2526.00.00.00ПЗ	Арк.
						39
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		