

ТЕРМООКСИДНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ЦИРКОНИЕВЫХ МАТЕРИАЛАХ**Н.Н. Пилипенко, А.А. Дробышевская, Р.В. Ажажа, Ю.С. Стадник, И.Г. Танцюра***Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт”,**Украина*

Поступила в редакцию 24.05.2013

Приведены результаты исследований влияния температуры воздушно-термического оксидирования на процесс образования металлооксидной пленки на поверхности циркониевых материалов. Проанализированы изменения микроморфологии, структуры и свойств термооксидных покрытий на цирконии и сплаве Zr1%Nb при различных температурах обработки. Определена кинетика образования покрытий при 500 – 800 °С в течение времени до 10 ч.

Ключевые слова: цирконий, циркониевый сплав, окисление, коррозия, свойства, структура.

ТЕРМООКСИДНІ ПОКРИТТЯ НА ЦИРКОНІЄВИХ МАТЕРІАЛАХ**М.М. Пилипенко, А.О. Дробішевська, Р.В. Ажажа, Ю.С. Стадник, І.Г. Танцюра**

Приведено результати досліджень впливу температури повітряно-термічного оксидування на процес утворення металооксидної плівки на поверхні цирконієвих матеріалів. Проаналізовано зміни микроморфології, структури та властивостей термооксидних покриттів на цирконії та сплаві Zr1%Nb при різних температурах обробки. Визначено кінетику утворення покриттів при 500 – 800 °С протягом часу до 10 г.

Ключові слова: цирконій, цирконієвий сплав, окислення, корозія, властивості, структура.

THERMAL OXIDE COATINGS ON THE ZIRCONIUM MATERIALS**M.M. Pylypenko, A.A. Drobyshevskaya, R.V. Azhazha, Yu.S. Stadnik, I.G. Tantsyura**

The results of the effect of air-thermal oxidation temperature on the metal oxide film formation on the surface of the zirconium material are given. The changes of the micromorphology, structure and properties of thermal oxide coatings on the zirconium and alloy Zr1%Nb at different temperatures treatment are analyzed. The kinetics of coatings formation at 500 – 800 °C for up to 10 h is defined.

Keywords: zirconium, zirconium alloy, oxidation, corrosion, properties, structure.

ВВЕДЕНИЕ

Цирконий и его сплавы благодаря своим свойствам находят широкое применение в различных сферах науки и техники. [1 – 6]. Основное применение циркония – в атомной энергетике в связи с малым сечением захвата нейтронов, высокой радиационной и коррозионной стойкостью и механической прочностью при высоких температурах. Кроме атомной энергетике, металлический цирконий широко применяется в качестве конструкционного материала в химическом машиностроении вследствие высокой коррозионной стойкости в кислотах и водных средах. Цирконий инертен в биологических средах, и это свойство позволяет использовать его в медицине в качестве имплантатов в стоматологии и травматологии, для изготовления хирургического инструментария.

В процессе эксплуатации поверхностный слой различных изделий подвергается сильному механическому, тепловому и химичес-

кому воздействию. Потеря работоспособности в большинстве случаев происходит в результате повреждения их поверхности вследствие износа, коррозии, эрозии и т.п. Значительный ресурс повышения эффективности работы различных конструкций заключен в материале, из которого изготавливают детали. Для увеличения ресурса работы изделий зачастую не требуется повышение их объемных свойств, так как для улучшения механических и физико-химических свойств достаточно поверхностного упрочнения материала за счет создания защитных барьерных покрытий. Применение таких покрытий обуславливает долговечную работоспособность изготавливаемых деталей.

Известно, что с помощью процессов газотермического оксидирования металлов и сплавов в различных реакционных средах (воздух, перегретый водяной пар, смеси инертных и окислительных газов) возможно получение металлооксидных покрытий с высо-

кими функциональными свойствами. Чтобы обладать защитными свойствами, оксидная пленка должна удовлетворять следующим требованиям: быть сплошной, беспористой, химически инертной к агрессивной среде, иметь высокие твердость, износостойкость, адгезию к металлу.

Целью работы является исследование влияния воздушно-термического оксидирования в области температур 500 – 800 °С на кинетику окисления, поверхностную структуру и механические свойства металлооксидных покрытий, формируемых на образцах циркония и сплава Zr1%Nb.

ОБРАЗЦЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Методами горячейковки и прокатки были приготовлены образцы циркония и сплава Zr1%Nb в виде пластин размерами 15×15×1 мм и прутков диаметрами 40, 50, 55 мм, длиной 250 – 300 мм. Исходным материалом для изготовления образцов являлись слитки циркония и сплава Zr1%Nb. Химический состав слитков сплава представлен в табл. 1. Контроль слитков на наличие внутренних дефектов проводился ультразвуковым методом при помощи прибора марки УД-270 с набором излучателей, который позволяет фиксировать дефекты величиной от 100 мкм.

Для получения защитного оксидного покрытия подготовленные образцы подвергались воздушно-термическому оксидированию в лабораторной электропечи сопротивления при температурах 500 – 800 °С со взвешиванием в начале и в конце испытаний на микроаналитических весах ВЛР-200 с точностью до 0,5 мг, после чего были исследованы их механические и коррозионные свойства. Время выдержки образцов в указанном диапазоне температур составляло от нескольких минут до 10 ч. Параметрами оценки коррозионных свойств образцов являлись: характеристика внешнего вида (сплошность,

однородность цвета оксидных плёнок) и скорость коррозии, определяемая привесом образца на единице поверхности за период испытаний.

Поверхностная структура получаемых покрытий и их элементный состав исследовались на растровом автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе JSM-7001F с системой энергодисперсионного микроанализа INCA Energy 350. Микроструктура образцов исследовалась стандартным металлографическим методом на оптическом микроскопе ММР-4. Измерения микротвердости осуществлялись на приборе ПМТ-3 при нагрузке 100 г, твёрдость по Бринеллю (НВ) определялась при нагрузке 1000 кг на приборе ТШ-2.

Для измерения параметров шероховатости поверхности образцов использовался переносной профилометр-профилограф TR200 производства компании Time Group Inc, с помощью которого определяли величину R_a – среднее арифметическое отклонение профиля поверхности в соответствии с международным стандартом ISO 4287.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Как известно, у металлов и сплавов морфология, состав и структура определяют износостойкость и коррозионную стойкость, предел выносливости и жаростойкость. Поэтому были проведены электрономикроскопические исследования на окисленных образцах и рассмотрены закономерности формирования рельефа и структуры чистого циркония и циркониевого сплава Zr1%Nb в результате теплового влияния.

На рис. 1 приведены изображения поверхности образцов чистого циркония и сплава Zr1%Nb после окисления при разных температурах и длительности изотермической выдержки 8 ч. Видно, что имеют место морфологические изменения.

Таблица 1

Содержание примесей в циркониевых слитках, мас.%

Элемент	N	C	O	Fe	Si	Ni	Ti	Al	Ca	Cr	Mn	Hf	Nb	Содержание Zr с Nb, не менее
мас.%	0,006	0,016	0,14	0,03	0,01	0,01	0,001	0,003	0,03	0,001	0,0005	0,024	1,0	99,7

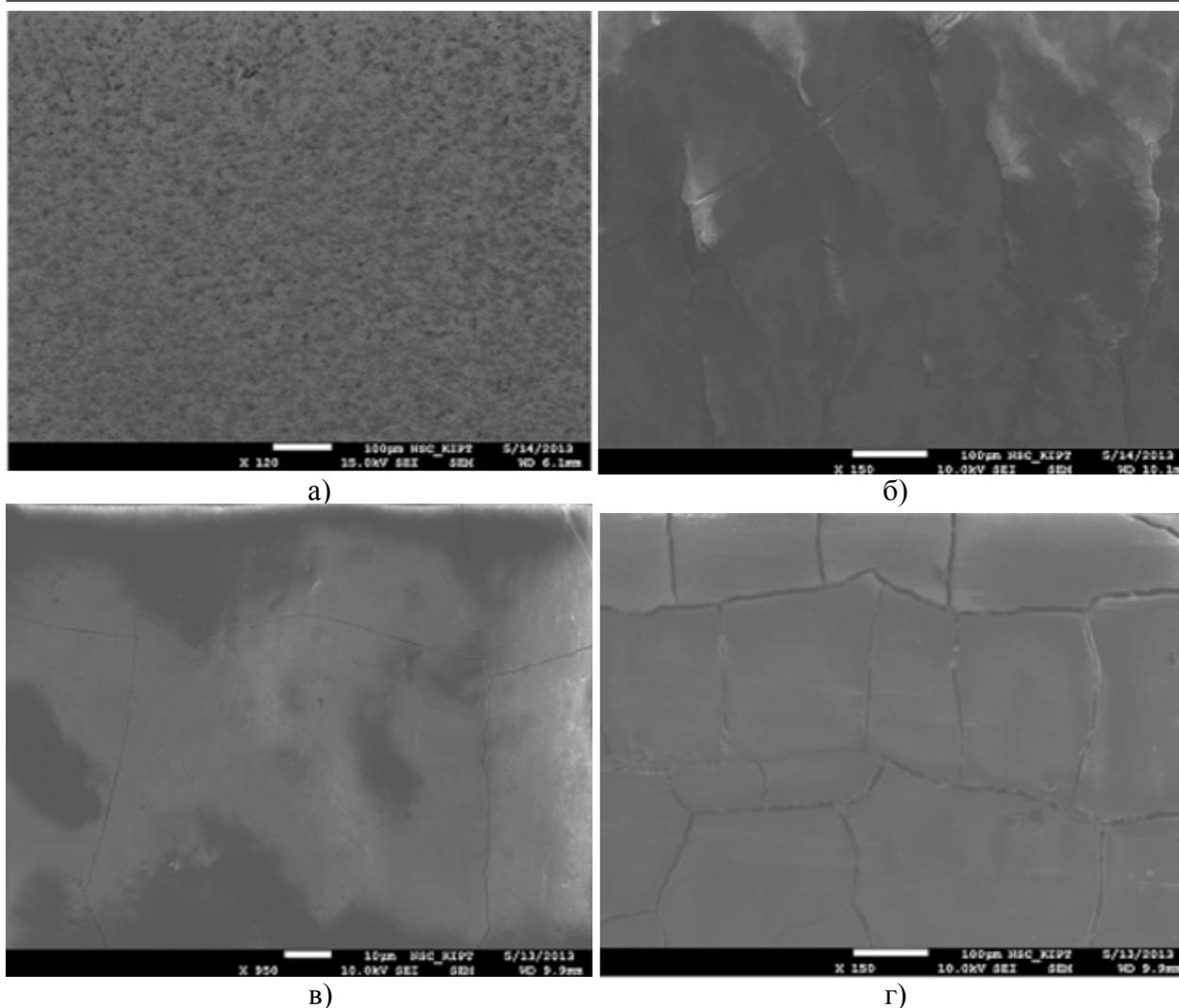


Рис. 1. Морфология поверхности сплава Zr1%Nb (а,б) и чистого Zr (в, г) после окисления в течение 8 ч при 600 °С (а), 700 °С (в) и 800 °С (б, г).

На образцах из сплава Zr1%Nb, прошедших отжиг в воздушной среде при 500 °С, наблюдается структура, характерная для деформированного материала. После окисления при 600 °С появилась сплошная оксидная плёнка черного цвета, трещины не обнаружены (рис. 1а). Такое морфологическое строение покрытия свидетельствует о хорошем качестве образца. При 700 °С толщина оксидной плёнки увеличивается, появляются небольшие растрескивания и белёсый слой. А при 800 °С образуется неоднородная структура, с некоторым разделением на фрагменты (рис. 1б).

Образцы чистого циркония после оксидирования при 500 °С покрыты глянцевой плёнкой однородной структуры. Увеличение температуры отжига до 600 °С существенного изменения во внешний и структурный вид не внесло, каких-либо дефектов в оксидных плёнках или их отслаивания не отмечено.

Кроме того, сравнительный анализ показал, что пластины циркония и сплава Zr1%Nb после окисления при 600 °С практически идентичны, существенного различия по внешнему виду между образцами из сплава Zr1%Nb и из чистого циркония не обнаружено, плёнки в этой области температур прочно сцеплены с поверхностью образцов. На пластинах, отожженных при 700 °С, хорошо заметен такой же белёсый слой, как и у пластин Zr1%Nb при 700 °С, а в оксидном слое едва заметны трещины (рис. 1в). И при 800 °С на образцах формируется белая оксидная пленка, видны трещины уже с чёткими границами (рис. 1г). Очевидно, что покрытие с такими морфологическими характеристиками не может обеспечить эффективной защиты поверхности.

Результаты испытаний показали, что структура оксидного слоя во многом опре-

деляется температурой и продолжительностью процесса [7]. Также существенно влияет химический состав. От состава оксидных пленок зависят их механические и, соответственно, защитные свойства, поскольку плотная сплошная оксидная пленка может защитить металл от дальнейшего окисления. При исследовании процесса окисления было обнаружено, что для чистого циркония и циркония, легированного ниобием, температура начала растрескивания оксидной пленки разная. После отжига при 500 – 600 °С все образцы покрыты сплошной глянцевой пленкой, в то время как при 800 °С для сплава Zr1%Nb образуется неоднородная структура, с некоторым разделением на фрагменты, а для чистого циркония отчетливо заметны трещины вследствие образования меньшего количества тетрагональной фазы в оксидном слое (см. рис. 1). Из-за низкой объемной доли тетрагонального оксида вязкость разрушения оксидного слоя становится значительно ниже, оксидный слой восприимчив к микротрещинам, теряет свою прилегающую защитную структуру [8]. В структуре сплава Zr1%Nb после окисления наблюдается присутствие значительного количества светлой, то есть тетрагональной фазы, поэтому образование микротрещин в слое оксида происходит не так интенсивно, как в случае чистого циркония.

При комплексном исследовании функциональных оксидных покрытий на циркониевых материалах было установлено влияние температуры воздушно-термического оксидирования на морфологию и состав модифицированных поверхностей. Так при температуре до 600 °С на поверхности циркония и его сплава образуется прочная черная оксидная пленка однородной структуры. Дальнейшее увеличение температуры до 800 °С приводит к повышению содержания кислорода и росту оксидной пленки, при этом происходит образование трещин и ее разрушение. Объем оксидной пленки в 1,5 раза превышает объем окисленного металла, что приводит к возникновению внутренних напряжений, которые увеличиваются с ростом толщины пленки и могут вызвать ее разрушение [9]. В оксидной пленке возникают напряжения сжатия, а в металле – растяжения. Поэтому с

увеличением толщины оксидной пленки наблюдается резкое изменение коррозионной стойкости. Длительные времена окисления и более высокие температуры окисления нарушают целостность покрытия, образуется белая осыпающаяся оксидная пленка.

Минимальная толщина пленки, необходимая для защиты металла и стабилизации процесса коррозии, зависит от многих факторов: температуры, химического состава и структуры, способа изготовления и подготовки поверхности образца и др. Исследования кинетики окисления циркониевых материалов, которая определялась методом периодического взвешивания образцов, показали, что с повышением времени выдержки прирост массы образцов увеличивается и значительно зависит от температуры.

На рис. 2 приведены результаты этих исследований, представлена зависимость прироста массы образцов сплава Zr1%Nb при окислении от продолжительности отжига при определенных температурах.

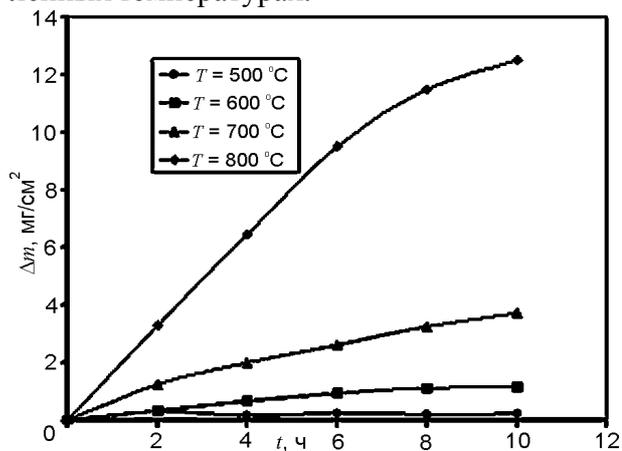


Рис. 2. Увеличение массы образца Zr1%Nb при воздушно-термическом оксидировании в зависимости от времени при различных температурах.

Видно, что скорость окисления циркониевого сплава непрерывно возрастает по мере увеличения толщины образующейся пленки, наибольшая интенсивность прироста массы образцов происходит при температуре 800 °С, что отражено в табл. 2.

Анализ кинетических кривых процесса коррозии показал, что рост оксидной пленки в изотермических условиях в интервале температур 500 – 700 °С описывается параболической или кубической зависимостью “прирост-время”, что говорит об эффективном защит-

Таблица 2
Содержание кислорода, привес (Δm), шероховатость (R_a) и микротвердость (H_μ) покрытий, сформированных на циркониевых образцах

Значения	Образцы					
	Zr			Zr1%Nb		
$T, ^\circ\text{C}$	600	700	800	600	700	800
$t, \text{ч}$	8	10	8	8	10	8
$\text{O}_2, \text{мас.}\%$	22,7	26,2	32	23,13	24,5	26,17
$\Delta m, \text{мг}$	4,1	43,9	62,9	4,4	15,95	51,7
$R_a, \text{мкм}$	0,072	0,270	1,981	0,100	0,632	1,848
$H_\mu, \text{МПа}$	3720	7340	7880	5190	8240	8350

ном действии образующихся оксидных пленок. В соответствии с параболическим законом скорость процесса окисления обратно пропорциональна толщине оксидной пленки. Этот закон соблюдается, когда на поверхности металла при его окислении образуется пленка, обладающая защитными свойствами, т.е. сплошная и непористая.

Результаты проведенных исследований образующихся на поверхности циркониевых образцов оксидных пленок показали, что процесс роста толщины оксидного покрытия зависит от времени выдержки и температуры нагрева. Толщина оксидного покрытия, сформированного при 600 °С, составляет 2 – 7 мкм, параметр шероховатости R_a не более 0,1 мкм. При испытании циркониевых материалов в более тяжелых условиях (повышенная температура) образуется более толстая оксидная пленка, шероховатость увеличивается (см. табл. 2).

Значение величины твердости по Бринеллю увеличивается с 2500 МПа для исходных образцов сплава Zr1%Nb до 2770 МПа для всех образцов после окисления. Значения микротвердости образцов после окисления при различных температурах нагрева и временах отжига значительно отличаются. Результаты измерений показывают, что с повышением температуры значение микротвердости увеличивается. Например, микротвердость циркониевых прутков, нагретых при 500 °С в течение 5 ч, составляла 2970 МПа, при 600 °С в течение 3 ч – 3830 МПа, при 700 °С в течение 1 ч возрастает более чем в 2 раза и достигает 6420 МПа. Микротвердость исходных образцов составляла 2360 МПа.

Значения микротвердости для циркониевых пластин, а также результаты определения количества кислорода, привеса и шероховатости образцов, представлены в табл. 2.

Следует отметить, что, несмотря на то, что коррозия является деструктивным процессом, формирование плотных оксидных пленок на поверхности циркониевых материалов может приводить к позитивным эффектам за счет создания защитного барьера на пути дальнейшей деградации материала.

Таким образом, выбор оптимальных значений температуры и времени окисления позволяет создать на поверхности циркониевых материалов плотные оксидные покрытия. Защитная оксидная пленка определенной толщины и совершенной структуры (без трещин, пор) на поверхности циркония и сплава Zr1%Nb препятствует дальнейшему проникновению коррозионной среды в более глубокие слои и потому предохраняет металл от дальнейшей деградации.

ВЫВОДЫ

Показано, что воздушно-термическое оксидирование циркония и сплава Zr1%Nb при температурах выше 500 °С приводит к образованию на их поверхности металооксидных покрытий. Процесс роста толщины оксидного покрытия на циркониевых образцах зависит от времени выдержки и температуры окисления. Кинетика процесса образования покрытий определяется параболическим или кубическим законом.

Исследовано влияние температуры воздушно-термического оксидирования на микроморфологию, структуру и состав модифи-

цированных поверхностей. Установлено, что при температуре 500–600° С образуются покрытия, характеризующиеся высокой прочностью и плотностью. Повышение температуры оксидирования до 700° С и выше приводит к образованию и росту микропор и трещин в структуре покрытий на циркониевых материалах, а, следовательно, к снижению их защитных свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шапошников Ю.Г., Шерепо К.М. и др. Цирконий для эксплантатов в травматологии и ортопедии// Ортопедия, травматология и протезирование. – 1993. – № 1. – С. 31-33.
2. Шиков А.К., Никулин А.Д., Никулина А.В. и др. Современное состояние и перспективы развития производства циркония и его сплавов и изделий из них//Физика и химия обработки материалов. – 2001. – № 6. – С. 5-14.
3. Дуглас Д. Металловедение циркония. – М.: Атомиздат, 1975. – 360 с.
4. Займовский А.С., Никулина А.В., Решетников Н.Г. Циркониевые сплавы в атомной энергетике. – М.: Энергоатомиздат, 1994. – 453 с.
5. Неклюдов И.М. Проблемы работоспособности материалов основного оборудования АЭС Украины. Прогресивні технології: В 2-х т. – К.: Академперіодика, 2003. – Т. 1. – С. 277-295.
6. Ластман Б., Керзе Ф. Металлургия циркония. Пер. с англ., под ред. Г.А. Меерсона и Ю.В. Гагаринского. – М.: Изд-во иностр. лит., 1959. – 219 с.
7. Пилипенко Н.Н., Ажажа Р.В., Танцюра И.Г., Ковтеба Д.В., Стадник Ю.С. Влияние температуры на процесс образования оксидной пленки на поверхности сплава Zr1%Nb//Материалы Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению. – 2012. – С. 241.
8. Пилипенко Н.Н. Влияние фтора на восприимчивость сплавов Zr-Nb к высокотемператур-

ному окислению//ВАНТ. Серия: “Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники”. – 2011. – № 6 (76). – С. 18-23.

9. Парфенов Б.Г., Герасимов В.В., Венедиктова Г.И. Коррозия циркония и его сплавов. – М.: Атомиздат, 1967. – 260 с.

LITERATURA

1. Shaposhnikov Yu.G, Sherepo K.M. i dr. Cirkonij dlya ‘eksplantatov v travmatologii i ortopedii// Ortopediya, travmatologiya i protezirovanie. – 1993. – № 1. – S. 31-33.
2. Shikov A.K., Nikulin A.D., Nikulina A.V. i dr. Sovremennoe sostoyanie i perspektivy razvitiya proizvodstva cirkoniya i ego splavov i izdelij iz nih//Fizika i himiya obrabotki materialov. – 2001. – № 6. – S. 5-14.
3. Duglas D. Metallovedenie cirkoniya. – M.: Atomizdat, 1975. - 360 s.
4. Zajmovskij A.S., Nikulina A.V., Reshetnikov N.G. Cirkonievye splavy v atomnoj ‘energetike. – M.: ‘Energoatomizdat, 1994. – 453 s.
5. Neklyudov I.M. Problemy rabotosposobnosti materialov osnovnogo oborudovaniya A‘ES Ukrainy. Progresivni tehnologii: V 2-h t. – K.: Akademperiodika, 2003. – T. 1. – S. 277-295.
6. Lastman B., Kerze F. Metallurgiya cirkoniya/ Per. s angl., pod red. G.A. Meersona i Yu.V. Gagarinskogo. – M.: Izd-vo inostr. lit., 1959.–219 s.
7. Pilipenko N.N., Azhazha R.V., Tancyura I.G., Kovteba D.V., Stadnik Yu.S. Vliyanie temperatury na process obrazovaniya oksidnoj plenki na poverhnosti splava Zr1%Nb//Materialy Mezhdunarodnoj konferencii po fizike radiacionnyh yavlenij i radiacionnomu materialovedeniyu. – 2012. – S. 241.
8. Pilipenko N.N. Vliyanie ftora na vospriimchivost’ splavov Zr-Nb k vysokotemperaturnomu okisleniyu//VANT. Seriya: “Vakuum, chistye materialy, sverhprovodniki”.– 2011. – №6 (76). – S. 18-23.
9. Parfenov B.G., Gerasimov V.V., Venediktova G.I. Korroziya cirkoniya i ego splavov. – M.: Atomizdat, 1967. – 260 s.