УДК 621.35 doi:10.20998/2413-4295.2022.01.11

ВПЛИВ ГУСТИНИ СТРУМУ НА ПРОЦЕС ФОРМУВАННЯ ОКСИДНИХ ПОКРИТТІВ НА СПЛАВІ ЦИРКОНІЮ Е110

В. В. ШТЕФАН*, Б. Д. НКУКА МАБІАЛА, Н. О. КАНУННІКОВА, С. А. ЛЕЩЕНКО

кафедра Технічної електрохімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, УКРАЇНА
e-mail: viktoriia.shtefan@khpi.edu.ua

АНОТАЦІЯ *На сьогоднішній день для захисту від корозії відомі бінарні, потрійні та четверні сплави цирконію, що містять у своєму складі залізо, хром і мідь, та мають явну перевагу перед ціркалоямі й бінарними сплавами з ніобієм щодо корозійної стійкості. Однак, недостатню увагу приділено дослідженням, спрямованим на вивчення процесу формування та морфології оксидних плівок на сплаві цирконію Е110. Даний напрямок досліджень має високий науково-технічний інтерес до розробки оксидних покриттів на металевих поверхнях, враховуючи широке застосування цирконієвих сплавів в атомній енергетиці як конструкційний матеріал при будівництві ядерних реакторів. У роботі розглянуті переваги методу мікродугового оксидування у порівнянні із іншими способами захисту цирконієвих сплавів від різних видів корозійних ушкоджень. Основним завданням роботи є дослідження впливу густини струму на процес формування та морфології оксидних плівок на цирконієвому сплаві. Встановлено, що одержані залежності напруги формовки від часу мікродугового оксидування цирконієвого сплаву в 1 моль/л пірофосфаті калію при різних густинах струму мають характерний класичний вигляд, що характеризуються трьома ділянками такими, як доіскрова, іскрова та мікродугова. Для більш детального вивчення процесу формування оксидних плівок та визначення моменту початку іскріння та мікродуг побудовано залежності швидкості зміни напруги dU/dt від напруги формовки. З'ясовано, що при підвищенні густини струму до 6 А/м^2 напруга іскріння зростає на 5 В, а при збільшенні до 10 А/м^2 – на 15 В, проте напруга мікродуг залишається незмінною. Отримано переважно суцільні, добре зчеплені із основою оксидні плівки світлосірого кольору на цирконієвому сплаві. Досліджено морфологію оксидних покриттів, отриманих на поверхні сплаву цирконію Е110 методом мікродугового оксидування у пірофосфаті калію при різних густинах струму. Показано, що оксидні плівки без тріщин та на поверхні спостерігаються нерівності із комірковою текстурою.*
Ключові слова: *цирконій; оксидне покриття; оксидування; напруга; мікродуги; густина струму; морфологія*

INFLUENCE OF CURRENT DENSITY ON THE PROCESS OF FORMATION OF OXIDE COATING ON ZIRCONIUM ALLOY E110

V. SHTEFAN, B. D. NKOUKA MABILA, N. KANUNNIKOVA, S. LESHCHENKO

Department of Technical electrochemistry, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, UKRAINE

ABSTRACT *Today, binary, triple and quadruple zirconium alloys containing iron, chromium and copper are known for corrosion protection, which have a clear advantage over circal and niobium binary alloys in terms of corrosion resistance. However, insufficient attention is paid to studies aimed at studying the process of formation and morphology of oxide films on the zirconium alloy E110. This area of research has a high scientific and technical interest in the development of oxide coatings on metal surfaces, given the widespread use of zirconium alloys in nuclear energy as a structural material in the construction of nuclear reactors. The paper considers the advantages of the method of microarc oxidation in comparison with other methods of protection of zirconium alloys from different types of corrosion damage. The main task of the work is to study the influence of current density on the formation and morphology of oxide films on zirconium alloy. It was found that the obtained dependences of the formation stress on the time of microarc oxidation of zirconium alloy in 1 mol/l potassium pyrophosphate at different current densities have a characteristic classical appearance, characterized by three sections, such as spark, spark and microarc. The dependence of the rate of change of the voltage dU / dt on the molding voltage is constructed for a more detailed study of the process of formation of oxide films and determination of the moment of the beginning of sparking and microarcs. It was found that when the current density increases to 6 A/m^2, the spark voltage increases by 5 V, and when it increases to 10 A/m^2 - by 15 V, but the voltage of the microarcs remains unchanged. Mostly solid, well-bonded to the base oxide films of light gray colour on a zirconium alloy are obtained. The morphology of oxide coatings obtained on the surface of the zirconium alloy E110 by the method of microarc oxidation in potassium pyrophosphate at different current densities was studied. It is shown that oxide films without cracks and surfaces have irregularities with a cellular texture.*
Keywords*: zirconium; oxide coating; oxidation; voltage; microarcs; current density; morphology*

Вступ

Протягом останнього десятиліття інтенсивно досліджуються матеріали активної зони ядерних реакторів в умовах втрати охолоджуючої рідини. Одним з найважливіших процесів є реакція сплаву на основі цирконію з парою при високих температурах (циркалої-4 і Zr+l%Nb – сплави, які використовується для паливної оболонки та сплавів Zr+2,5%Nb – для напірних трубок). У реакції $Zr + 2H_2O = ZrO_2 + 2H_2$, окислення та гідрування цирконію відбуваються одночасно. Хімічна взаємодія призводить до погіршення механічних властивостей матеріалу шляхом виділення водню і тепла, тому знання та дослідження цих процесів є обов'язковою умовою оцінки довговічності обладнання атомної енергетики [1–3].

Випробування цирконію у воді і парі при підвищених температурах показує, що він має вельми

© В. В. ШТЕФАН, Б. Д. НКУКА МАБІАЛА, Н. О. КАНУННІКОВА, С. А. ЛЕЩЕНКО, 2022

ISSN 2079-5459 (print)
ISSN 2413-4295 (online)

високу корозійну стійкість. При температурах 360–400 ℃ швидкість окиснення складає всього 0,01–0,02 мм/рік. У процесі корозії цирконію спостерігається особливість - в початковий момент окислення на поверхні металу утворюється тонка щільно прилегла захисна плівка чорного кольору. Зі збільшенням товщини плівки до певної межі спостерігається різка зміна корозійної стійкості. За порівняно короткий термін плівка сіріє і біліє, стає рихлою і обсипається з поверхні металу. При взаємодії цирконію з вуглекислим газом безпосередньо або через проміжні реакції молекула газу дисоціює. Кисень, що виділяється, йде на утворення двоокису цирконію, а вуглець звільняється у безпосередній близькості від металу в активній формі. Цей вуглець, взаємодіючі з окисною плівкою, може дифундувати через неї в метал. Дослідження окислення цирконію у радіоактивному вуглекислому газі показали, що частина звільняється при окисленні вуглецю відкладається на окисленої поверхні і дифундує всередину. Таким чином, з розвитком реакції окислення відбувається насичення, легування окисної плівки вуглецем [4–7].

Для збільшення строку експлуатації та надання поверхі цирконію та його сплавів функціональних властивостей на їх поверхні формують оксидні плівки. Нарощування оксидної плівки може проводитися різними способами, однак в останній час із-за ряду переваг серед інших знайшли популярність електрохімічні, такі як мікродугове оксидування (МДО) та анодування. Істотними перевагами методу МДО є: простота технологічного обладнання, застосування екологічно чистих та неагресивних електролітів, можливість нанесення покриттів на виробах складної конфігурації та відсутність попередньої підготовки поверхні на початку технологічного ланцюжка [8,9]. Відмінною особливістю даного способу від інших є участь у процесі формування покриття мікророзрядів, що мають дуже суттєвий та специфічний вплив на утворення оксидних матеріалів, у результаті якого склад, структура та властивості одержаних оксидних плівок суттєво відрізняються від складу, структури та властивостей звичайних анодних плівок.

Так авторами [7] отримано оксидні плівки на цирконії з використанням фторидного електроліту. При цьому формування проводили у два етапи, так на першому етапі проводили анодування в безводному електроліті, що містить фториди, при густині струму 10–20 мА/см^2 і напрузі 95–13 В, потім зразок піддавали катодній поляризації в 4% водному розчині борної кислоти з додаванням 25% розчину аміаку, при напругах, відповідних першому етапі анодування, відмиванні в дистильованій воді й сушінні, а на другому етапі проводили анодне окислення цирконію в електрокатодній поляризації, в режимі постійного струму густині 1–5 мА/см^2 та напрузі 200–300 В. При проведені електрохімічного анодування в безводному електроліті, наприклад, на основі етиленгліколю або гліцерину з додаванням фторвмісних компонентів (фтористого амонію) формується пористе покриття з регулярною системою пір діаметром близько 0,14 мкм. Проведення повторного анодування обумовлює утворення анодного оксиду цирконію із значно меншою кількістю мікродефектів, що істотно підвищують його антикорозійні та ізоляційні властивості.

Також дослідниками [8] отримані оксидні плівки на сплаві ціркалой-4, при кімнатній температурі з використанням електроліту на основі гідроксиду натрію. У результаті рентгеноструктурного аналізу встановлено, що оксидні плівки мають кристалічну структуру, переважно моноклінної модифікації.

Для вирішення практично важливих завдань формування оксидних шарів з певним складом та властивостями необхідно встановлення кореляції між складом покриття (а, отже, їх властивостями) та факторами, що впливають на них. До них відносяться характеристики електроліту (склад, концентрація, температура, стан електроліту) та параметри МДО (густина струму, напруга формування, тривалість процесу). Так як при анодній поляризації металів до складу МДО-покриттів вбудовуються переважно елементи аніонів електроліту, то широкі можливості для спрямованого формування оксидних структур складного складу відкриває використання електролітів, що містять аніонні комплекси, наприклад, оксалатні, фторидні, поліфосфатні комплекси з оксикарбоновими кислотами гетерополіоксіаніонами [10-13].

Мета роботи

Метою роботи є дослідження впливу густини струму на процес формування та морфологію оксидних плівок на цирконієвому сплаві.

Методика експерименту

Оксидування проводили у гальваностатичному режимі, як джерело струму використовували випрямляч Б5-50, який дозволяв змінювати напругу від 0 до 300 В. Вимірювання сили струму здійснювали за допомогою амперметру М2044, а напругу вимірювали вольтметром М2018. Електрохімічною коміркою слугував термостійкий скляний електролізер об’ємом 100 мл із системою водяного охолодження. Катодом виступав сплав ОТ4-1, матеріалом робочого електрода - сплав цирконію Е110 (виробництва ДП «Цирконій», Україна), склад якого наведено в табл. 1, з робочою поверхнею 70 мм^2. Формування здійснювали при значеннях густин струму 4, 6 та 10 А/м^2 в електроліті пірофосфату калію концентрацією 1 моль/л. Перемішування електроліту проводили за допомогою магнітної мішалки ММ-5 [14,15].

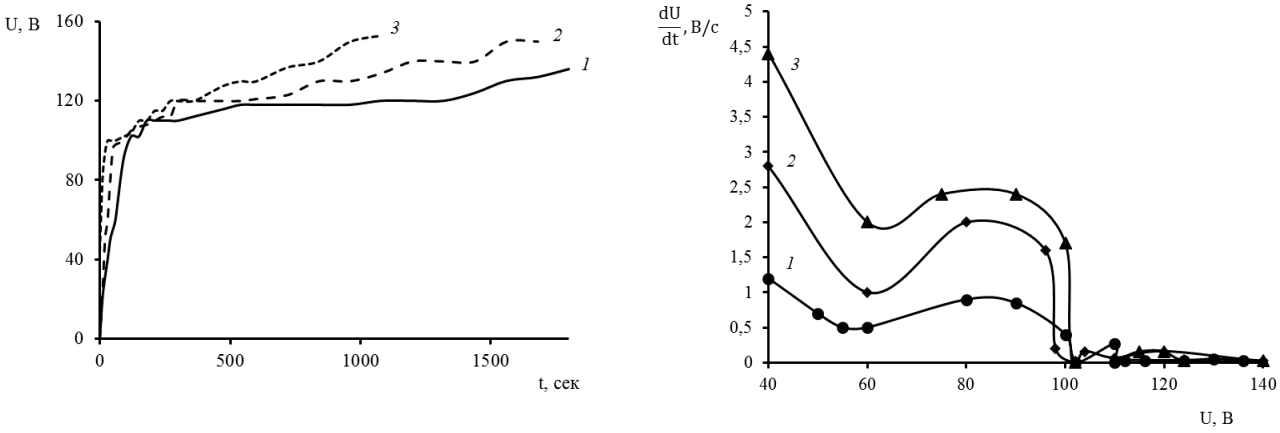
Дослідження морфології отриманих покриттів здійснювали за допомогою металографічного мікроскопу Leica DM ILM з цифровою відеокамерою Leica DFC 295.

Таблиця 1 – Склад сплаву цирконію Е110

Компонент	Zr	Nb	Fe	O	N	C	Hf	F	Si
Вміст,%	97.9881~ 98.9527	0.94~ 1.02	~0.012	0.07~0.93	0.0008~ 0.0014	0.008~ 0.01	0.015~0.036	<0.0005	0.001~0.002

Результати та їх обговорення

Процес МДО має досить складний механізм і однією з його ключових особливостей є формування оксидів, виникнення електричних пробоїв, термохімічних реакцій, що виникають при визначеній напрузі, величину, якої можна розрахувати з формувальних залежностей процесу. Процес складається з декількох стадій, які послідовно протікають. Формувальні залежності процесу характеризують зміну напруги на ванні від часу при фіксованому значенні струму і є результатом змін ефективного опору переважно самого ланцюга електроліт-метал-оксидна плівка. Таким чином, дозволяють судити про швидкість хімічних реакцій, що відбуваються на електроді.



а) *б)*

Рис. 1 – Формувальні залежності процесу (а) та залежність відношення росту напруги в часі від напруги (б) МДО сплаву цирконію Е110 в 1 моль/л $K_4P_2O_7$ при густині струму, А/м^2: 1 – 4, 2 – 6, 3 –10.

Отримані формувальні залежності процесу МДО сплаву цирконію Е110 в 1 моль/л пірофосфаті калію при різних густинах струму мають характерний класичний вигляд з поділом на такі області, як доіскрова, іскрова та мікродугова, що описують МДО-процес (рис. 1, а). При збільшенні густини струму час початку іскріння зменшується, так при j = 4 А/м^2 складає 1 хв., а при j = 10 А/м^2 – 0,2 хв. Упродовж усього процесу напруга прямо пропорційна залежить від густини струму формовки. На рис.1,б чітко відслідковується тенденція зростання швидкості наростання напруги від густини струму в області іскр. Причому перехід в область мікродуг майже не залежить від значення струму. Можна припустити, що границя переходу в область мікродуг обумовлена природою та концентрацією електроліту, а також природою анода. Для інтенсифікацію процесу оксидування використання високих значень густини струму логічне, але формування електричних розрядів та мікродуг призводить до бистрого перегріву електроліту, що може спровокувати прискорення анодного розчинення металу, результатом якого буде повне порушення лінійних розмірів деталей.

З метою отримання більш чіткого представлення областей формування оксидних плівок на цирконієвому сплаві в гальваностатичному режимі в пірофосфаті калію концентрацією 1 моль/л покриттів характеризується залежністю швидкості зміни напруги *dU/dt* (Рис.1, б), яка демонструє наявність трьох областей процесу МДО, а саме: I – до напруги іскріння, який характеризується лінійним розростанням напруги при взаємодії цирконієвого сплаву та формуючого покриття із електролітом; II – іскріння, якій притаманно електрохімічні процеси, що відбуваються до заживання електричного розряду та спостерігається поява електричних розрядів на поверхні сплаву, а збільшення напруги на комірці відбувається не за лінійним законом; III – мікродуг, включаючи в себе короткі начальні етапи люмінесценції та іскріння. Утворена система цирконієвий сплав-оксид-розряд-електроліт має іонну провідність, і струм при МДО проходить практично тільки через канали розрядів. Основний етап горіння мікродугових розрядів і, нарешті, після формування покриття відповідної товщини, перехід мікродугового розряду в дуговий. Зі збільшенням густини струму підвищується напруга іскріння, а напруга мікродуг залишається незмінною. Отримані значення напруг іскріння та мікродуг при різних густинах струму наведені в табл. 2.

ISSN 2079-5459 (print)
ISSN 2413-4295 (online)

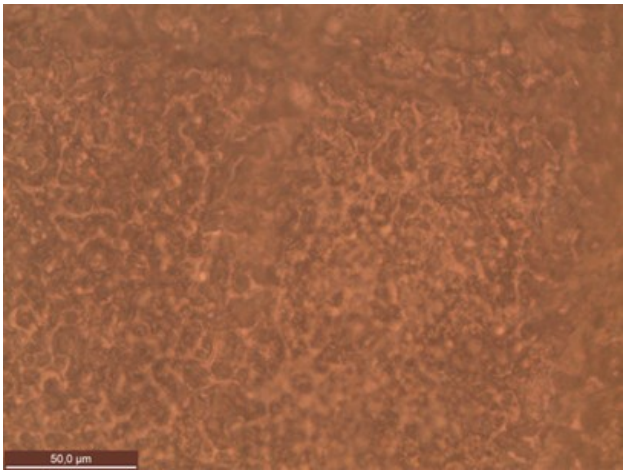
Таблиця 2 – Залежність часу початку іскріння та мікродуг в залежності від густини струму

Густина струму, А/м^2	Іскріння		Мікродуги	
	час, с	напруга, В	час, с	напруга, В
4	50	55	150	102
6	30	60	120	105
10	50	70	120	102

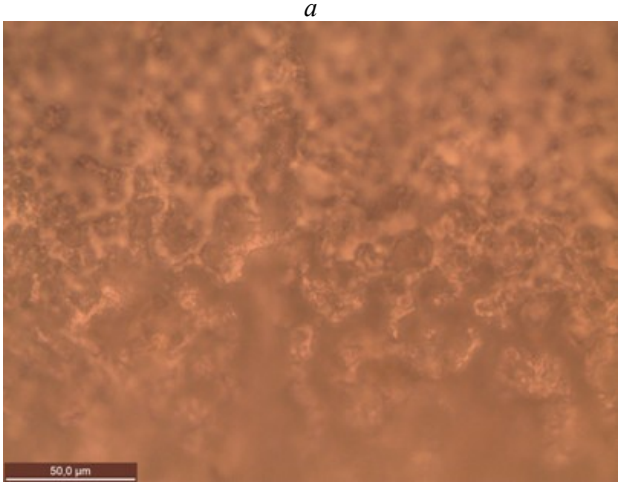
Так при густині струму 4 А/м^2 напруга іскріння складає 55 В, а при підвищенні до 6 А/м^2 зростає до 60 В. Проте збільшення густини струму до 10 А/м^2 підвищує напругу іскріння до 70 В.

Формування покриттів. У результаті МДО цирконієвого сплаву в пірофосфаті калію концентрацією 1 моль/л утворено переважно суцільні, добре зчеплені із основою оксидні плівки, які мали сіро–білий, матовий колір із склоподібною структурою. Варіювання густини струму від 4 до 10 А/м^2 не вплинуло на вищезазначені властивості покриттів. При значеннях густини струму менш 4 А/м^2 МДО-процес не спостерігається, оскільки не досягається напруга іскріння, таким чином, на аноді формується анодно-оксидне покриття, а саме блискуча, кольорова тонка плівка, що повторює характер поверхні сплаву. При густині струму більш 10 А/м^2 під час електролізу спостерігається задимлення електроліту на поверхні сплаву, що вказує на локальний суттєвий перегрів електроліту, що призводить до активного розчинення сформованого оксиду, активації швидкості реакції окиснення цирконію і, як наслідок, руйнування металевого зразка. Таким чином, для формування матових суцільних МДО-покриттів на цирконієвому сплаві доцільно використовувати діапазон густини струму від 4 до 10 А/м^2 в 1моль/л пірофосфаті калію. Треба відзначити, що зміна концентрації солі може призвести до зсуву діапазону значень густини струму, оскільки концентрація вливає на електричну провідність електроліту, що в свою чергу впливає на процес перегріву приелектродного простору з перебігом вищезазначених явищ.

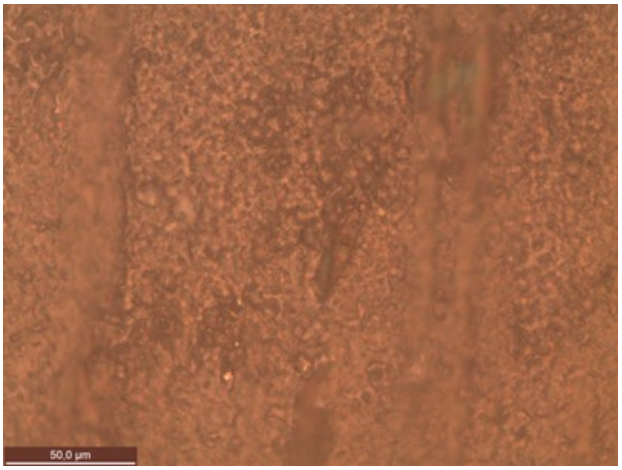
Морфологія покриттів. На рис. 2 представлені мікрофотографії зовнішньої поверхні сплаву цирконію Е110 після МДО зі збільшенням в 500 разів. Дослідження морфології показали, що отримані оксидні плівки при різних густинах струму без тріщин та на поверхні спостерігаються нерівності із комірковою текстурою. Найбільший розмір комірок має покриття, сформоване при густині струму 6 А/м^2, - складає 100–200 мкм (рис. 2, б), що вказує на меншу кількість іскр, яка формується на поверхні оксиду. Зіставлення морфології покриттів, отриманих при густині струму 4 та 10 А/м^2 засвідчує менший розмір комірок, найменший розмір при густині 10 А/м^2, відповідно, є достатньо енергії для формування великої кількості пробоїв. Можна припустити, що розмір сформованих комірок відобразиться на фізико-хімічних властивостях МДО-покриттів.



а



б



в

Рис. 2 – Мікрофотографії поверхні сплаву цирконію Е110 після МДО при густинах струму, А/м^2: а - 4, б - 6, в - 10

Висновки

У результаті проведених досліджень можна дійти висновку, що мікродугове оксидування є складним фізико-хімічним процесом, що протікає за участю мікродугових розрядів, який повністю залежить від густини струму формування. Встановлено, що при

підвищенні густини струму до 10 А/м^2 збільшується напруга іскріння від 5 до 15 В. Сформовані оксидні плівки на сплаві світло-сірого кольору, переважно суцільні, та добре зчеплені із основою. Досліджено морфологію поверхні цирконієвого сплаву після оксидування при різних густинах струму та виявлено, що одержанні покриття без тріщин та на поверхні є нерівності у вигляді кратерів.

Список літератури

1. 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. doi: 10.1016/j.apsusc.2005.08.091.
2. Tsuchiya H., Schmuki P. Thick self-organized porous zirconium oxide formed in H_2SO_4/NH_4F electrolytes. *Electroch. Commun.* 2004. Vol. 6, P. 1131–1134. doi: 10.1016/j.elecom.2004.09.003.
3. 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. doi: 10.1002/smll.200400163.
4. Berger S., Faltenbacher J., Bauer S., Schmuki P. Enhanced self-ordering of anodic ZrO_2 nanotubes in inorganic and organic electrolytes using two-step anodization. *Phys. Stat. Sol.* (RRL). 2008. Vol. 2. P. 102–104. doi: 10.1002/pssr.200802019.
5. Berger S., Jakubka F., Schmuki P. Formation of hexagonally ordered nanoporous anodic zirconia. *Electroch. Comm*. 2008. Vol. 10. P. 1916–1919.
6. Shin Y., Lee S. A freestanding membrane of highly ordered anodic ZrO_2 nanotube arrays. *Nanotechnology*. 2009. Vol. 20. P. 105301. doi: 10.1088/0957-4484/20/10/105301.
7. Wang L. N., Li L. J. Fabrication and mechanical properties of anodized zirconium dioxide nanotubular arrays. *J. Phys. D. Appl Phys.* 2011. Vol. 44. P. 075301. doi: 10.1088/0022-3727/44/7/075301
8. Lee W. J., Smyrl W. H. Zirconium oxide nanotubes synthesized via direct electrochemical anodization. *Electroch. Solid-State Lett.* 2005. Vol. 8: B7–B9. doi: 10.1149/1.1857115
9. Божко П. В., Коршунов А. В., Грабовецкая Г. П., Степанова Е. Н. Влияние структуры сплава Zr–1 % Nb на его электрохимическое поведение. *Известия Томского политехнического университета.* 2012. Т. 320, № 3. С. 23–31.
10. Мирзоев Р. А., Давыдов А. Д. Анодные процессы электрохимической и химической обработки металлов. Санкт-Петербург, *Изд-во Политехнического университета,* 2013. 382 с.
11. 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, doi: 10.1002/sia.2750.
12. Атанасьянц А. Г., Никитин К. Н. Активация и пассивация при электрохимической обработке циркония в водных и неводных растворах хлоридов. *Электрохимия*. 2001. Т. 37, № 9. С. 1049–1056.
13. 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*. 2017. Vol. 71. P. 565–569, doi: 10.1016/j.msec.2016.11.035.
14. Смирнова А. Ю., Штефан В. В. Коррозионная стойкость МДО-покрытий на титане, сформированных в W-, Mo-, V-, Ce-содержащих электролитах. *Коррозия: Материалы, защита.* 2014. № 8. С. 14–19.
15. 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, doi: 10.1007/s10856-011-4301-z.

References (transliterated)

1. 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, pp. 7436–7441, doi:10.1016/j.apsusc.2005.08.091.
2. Tsuchiya H., Schmuki P. Thick self-organized porous zirconium oxide formed in H_2SO_4/NH_4F electrolytes. *Electroch. Commun,* 2004, Vol. 6, pp. 1131–1134, doi: 10.1016/j.elecom.2004.09.003.
3. 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, pp. 722–725, doi: 10.1002/smll.200400163.
4. Berger S., Faltenbacher J., Bauer S., Schmuki P. Enhanced self-ordering of anodic ZrO_2 nanotubes in inorganic and organic electrolytes using two-step anodization. *Phys. Stat. Sol.* (RRL), 2008, Vol. 2, pp. 102–104, doi: 10.1002/pssr.200802019.
5. Berger S., Jakubka F., Schmuki P. Formation of hexagonally ordered nanoporous anodic zirconia. *Electroch. Comm*. 2008, Vol. 10, pp. 1916–1919.
6. Shin Y., Lee S. A freestanding membrane of highly ordered anodic ZrO_2 nanotube arrays. *Nanotechnology*, 2009, Vol. 20, pp. 105301, doi: 10.1088/0957-4484/20/10/105301.
7. Wang L. N., Li L. J. Fabrication and mechanical properties of anodized zirconium dioxide nanotubular arrays. *J. Phys. D. Appl Phys.,* 2011, Vol. 44, p. 075301, doi: 10.1088/0022-3727/44/7/075301
8. Lee W. J., Smyrl W. H. Zirconium oxide nanotubes synthesized via direct electrochemical anodization. *Electroch. Solid-State Lett,* 2005, Vol. 8, B7–B9, doi: 10.1149/1.1857115
9. Bozhko P. V., Korshunov A. V., Grabovetskiy G.P., Stepanova Ye.N. Vliyaniye struktury splava Zr–1 % Nb na yego elektrokhimicheskoye povedeniye [Influence of the structure of the alloy Zr–1 % Nb on its electrochemical behavior]. *Proceedings of Tomsk Polytechnic University*, 2012, Vol. 320, no. 3, pp. 23–31.
10. Mirzoyev R. A., Davydov A. D. *Anodnyye protsessy elektrokhimicheskoy i khimicheskoy obrabotki metallov [Anode processes of electrochemical and chemical processing of metals],* Sankt-Peterburg, 2013, 382 p.
11. 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, no. 3–4, pp. 167–173, doi: 10.1002/sia.2750.
12. Atanas'yants A. G., Nikitin K. N. Aktivatsiya i passivatsiya pri elektrokhimicheskoy obrabotke tsirkoniya v vodnykh i nevodnykh rastvorakh khloridov [Activation and passivation during electrochemical treatment of zirconium in aqueous and non-aqueous chloride solutions]. *Electrochemistry.,* 2001, Vol. 37, no. 9, pp. 1049–1056.

ISSN 2079-5459 (print)
ISSN 2413-4295 (online)

13. 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,* 2017, Vol. 71, pp. 565–569, doi: 10.1016/j.msec.2016.11.035.
14. Smirnova A. Yu., Shtefan V. V. Korrozionnaya stoykost' MDO-pokrytiy na titane, sformirovannykh v W-, Mo-, V-, Ce-soderzhashchikh elektrolitakh [Corrosion resistance of MDO coatings on titanium formed in W-, Mo-, V-, Ce-containing electrolytes]. *Corrosion: Materials, protection*, 2014, no. 8, pp. 14–19.
15. 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, no. 7, pp. 1293–1302, doi: 10.1007/s10856-011-4301-z.

Відомості про авторів (About authors)

Штефан Вікторія Володимирівна – доктор технічних наук, професор, НТУ «ХПІ», завідувач відділу аспірантури; м. Харків, Україна; ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0631-8717; e-mail: viktoriia.shtefan@khpi.edu.ua

Shtefan Viktoriia – Doctor of Science in Technical Sciences, Professor, NTU "KhPI", Head of the PhD student department, Kharkiv, Ukraine; ORCID: https://orcid.org/0000-0003-0631-8717; e-mail: viktoriia.shtefan@khpi.edu.ua

Нкука Мабіала Беландр Дійовеле – аспірант, НТУ «ХПІ»; м. Харків, Україна; e-mail: nkoukabelandre@yahoo.fr

Hkouka Mabila Belandre Dieuveille – postgraduate student, NTU "KhPI", Kharkiv, Ukraine; e-mail: nkoukabelandre@yahoo.fr

Кануннікова Надія Олександрівна – PhD, НТУ «ХПІ», науковий співробітник; м. Харків, Україна; ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3611-6729; e-mail: Nadiia.Kanunnikova@ihti.khpi.edu.ua

Kanunnikova Nadiia – PhD, NTU "KhPI", researcher; Kharkiv, Ukraine; ORCID: https://orcid.org/0000-0003-3611-6729; e-mail: Nadiia.Kanunnikova@ihti.khpi.edu.ua

Лещенко Сергій Анатолійович – кандидат технічних наук, доцент, НТУ «ХПІ», професор кафедри технічної електрохімії; м. Харків, Україна; ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2918-9575; e-mail: serhii.leshchenko@khpi.edu.ua

Leshchenko Serhii – Candidate of Technical Sciences (Ph. D.), Docent, NTU "KhPI", Professor Department of Technical electrochemistry; Kharkiv, Ukraine; ORCID: https://orcid.org/0000-0003-2918-9575; e-mail: serhii.leshchenko@khpi.edu.ua

Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:

Штефан В. В., Нкука Мабіала Б. Д., Кануннікова Н. О., Лещенко С. А. Вплив густини струму на процес формування оксидних покриттів на сплаві цирконію Е110. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Серія: Нові рішення в сучасних технологіях*. – Харків: НТУ «ХПІ». 2022. № 1 (11). С. 69-74. doi:10.20998/2413-4295.2022.01.11.

Please cite this article as:

Shtefan V., Hkouka Mabila B. D., Kanunnikova N., Leshchenko S. Influence of current density on the process of formation of oxide coating on zirconium alloy E110. *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: New solutions in modern technology*. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2022, no. 1(11), pp. 69-74, doi:10.20998/2413-4295.2022.01.11.

Пожалуйста, ссылайтесь на эту статью следующим образом:

Штефан В. В., Нкука Мабиала Б. Д., Канунникова Н. А., Лещенко С. А. Влияние плотности тока на процесс формирования оксидных покрытий на сплаве циркония Е110. *Вестник Национального технического университета «ХПИ». Серия: Новые решения в современных технологиях*. – Харьков: НТУ «ХПИ». 2022. № 1 (11). С. 69-74. doi:10.20998/2413-4295.2022.01.11.

АННОТАЦИЯ *На сегодняшний день для защиты от коррозии известны бинарные, тройные и четверные сплавы циркония, содержащие в своем составе железо, хром и медь, имеющие явное преимущество перед циркалоями и бинарными сплавами с ниобием относительно коррозионной стойкости. Однако уделено недостаточное внимание исследованиям, направленным на изучение процесса формирования и морфологии оксидных пленок на сплаве циркония Е110. Данное направление исследований имеет высокий научно-технический интерес к разработке оксидных покрытий на металлических поверхностях, учитывая широкое применение циркониевых сплавов в атомной энергетике в качестве конструкционного материала при строительстве ядерных реакторов. В работе рассмотрены преимущества метода микродугового оксидирования по сравнению с другими способами защиты циркониевых сплавов от разных видов коррозионных повреждений. Основной задачей работы является исследование влияния плотности тока на формирование и морфологии оксидных пленок на циркониевом сплаве. Установлено, что полученные зависимости напряжения формирования от времени микродугового оксидирования циркониевого сплава в 1 моль/л пирофосфате калия при разных плотностях тока имеют характерный классический вид, характеризующийся тремя участками, такими как искровая, искровая и микродуговая. Для более детального изучения процесса формирования оксидных пленок и определения момента начала искрения и микродуг построена зависимость скорости изменения напряжения dU/dt от напряжения формовки. Выяснено, что при повышении плотности тока до 6 А/м^2 напряжение искрения возрастает на 5 В, а при увеличении до 10 А/м^2 – на 15 В, однако напряжение микродуг остается неизменным. Получены преимущественно сплошные, хорошо сцепленные с основанием оксидные пленки светлосерого цвета на циркониевом сплаве. Исследована морфология оксидных покрытий, полученных на поверхности сплава циркония Е110 методом микродугового оксидирования в пирофосфате калия при различных плотностях тока. Показано, что оксидные пленки без трещин и поверхности наблюдаются неровности с ячеистой текстурой.*

Ключевые слова: *цирконий; оксидное покрытие; оксидирование; напряжение; микродуги; плотность тока; морфология*

Надійшла (received) 09.02.2022