

Коррозионные свойства циркония, облученного низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком

E.A. Пестерев, Е.В. Яковлев, М.С. Слободян, А.Б. Марков, А.В. Соловьев, В.И. Петров*

Томский научный центр СО РАН, Томск, Россия

**E.pesterev@hq.tsc.ru*

Аннотация. Представлены результаты исследования коррозионной стойкости циркония при воздействии низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком с плотностью энергии от 2.2 до 5.2 Дж/см². Электрохимические результаты показывают, что после облучения НСЭП потенциал коррозии увеличивался в 2 раз, а ток и скорость коррозии уменьшались в 75 раз.

Ключевые слова: низкоэнергетический сильноточный электронный пучок, цирконий, коррозионная стойкость.

1. Введение

Zr широко используется в сильно агрессивных средах в качестве конструкционного материала, например, в колоннах, реакторах, теплообменниках, испарителях, насосах, системах трубопроводов, клапанах, мешалках и т.д. благодаря его приемлемой коррозионной стойкости [1–3]. Поскольку Zr используется в суровых условиях, необходимо постоянно поднимать планку качества, чтобы удовлетворять растущие требования безопасности, надежности и экономичности конструкционных материалов. Таким образом, улучшение коррозионной стойкости циркония для продления срока службы, снижения затрат на техническое обслуживание и минимизации времени простоя стало одной из важных тем, а технология модификации поверхности играет не менее важную роль в ее продвижении.

В настоящее время существуют различные методы обработки поверхности: ионная имплантация [4], микродуговое оксидирование [5], лазерное плавление поверхности [6] и, наконец, электронно-пучковое воздействие [7, 8]. Модификация поверхности материала низкоэнергетическим сильноточным электронным пучком (НСЭП) привлекает широкое внимание благодаря своему большому потенциальному применению и преимуществам. При облучении НСЭП высокая энергия выделяется в поверхностном слое за очень короткое время и производит чрезвычайно быстрый нагрев, плавление и, затем, быстрое охлаждение через теплопроводность образца. Как следствие приводит к модификации поверхности и дальнейшему изменению механических, трибологических и коррозионных свойств.

Целью данной работы является определение влияния модификации поверхности в зависимости от изменения плотности энергии низкоэнергетического сильноточного электронного пучка на коррозионную стойкость Zr.

2. Эксперимент

Эксперименты проводились на образцах Zr марки Э100 (0.01 Hf, 0.01 Ni, 0.14 O, 0.005 Cr, 0.005 Al, 0.005 Pb, 0.0005 Be, Zr – остальное, в вес.%). Перед облучением покрытия образцов подвергались шлифовке и обработке в ультразвуковой ванне в петролейном эфире. После чего источник НСЭП был использован для облучения образцов различной плотностью энергии: 2.2, 3.5, 4.3 и 5.2 Дж/см² при следующих условиях: количество импульсов – 30, длительность импульса – 2.5 с, частота – 0.2 Гц.

Все образцы облучали на электронно-пучковой машине РИТМ-СП (ООО Микросплав, Томск, Россия), действующей на основе источника низкоэнергетических сильноточных электронных пучков [9]. Установка оборудована источником низкоэнергетического (10–30 кэВ) сильноточного (до 25 кА) электронного пучка, длительность импульса которого составляет 2–4 мкс, а диаметр пучка до 80 мм.

Коррозионная стойкость измерялась потенциодинамическим методом в 3.5% растворе NaCl при комнатной температуре. Для измерений использовались импульсный потенциостат-гальваностат “Р-40Х”, трехэлектродная электрохимическая ячейка, содержащая насыщенный хлор-серебрянный электрод сравнения и графитовый контрэлектрод. Скорость изменения потенциала составляла 3 мВ/с. Площадь поверхности образца, используемая для измерений, составляла 0.63 см².

3. Результаты и обсуждения

Коррозией называют разрушение металлов вследствие их химического или электрохимического взаимодействия со средой [10]. Коррозионные свойства материалов по электрохимическим методикам оцениваются при помощи нескольких основных параметров. Ток коррозии (I_{corr}) – это количество электронов, протекающих через границу раздела электрод-раствор в результате сопряженных анодного и катодного процессов. Потенциал коррозии (E_{corr}) – это значение, при котором достигается максимальная плотность коррозионного тока. Скорость коррозии (C_{corr}) – это потери единицы поверхности или массы металла в единицу времени за счет процесса коррозии.

Следует отметить, что существует множество факторов, влияющих на значения определяемых параметров [11, 12]. Состав и структура поверхности изучаемого материала, чистота, присутствие механических дефектов, деформаций и напряжений – все это будет вносить свой вклад в величины E_{corr} , I_{corr} и C_{corr} . Также, влияние будут оказывать среда, в которой проводится эксперимент, природа электролита, присутствие ионов-активаторов коррозии, pH, растворенные газы, температура, давление и т.п. Поэтому, для сравнения ряда образцов Zr между собой эксперимент проводился при максимально идентичных условиях.

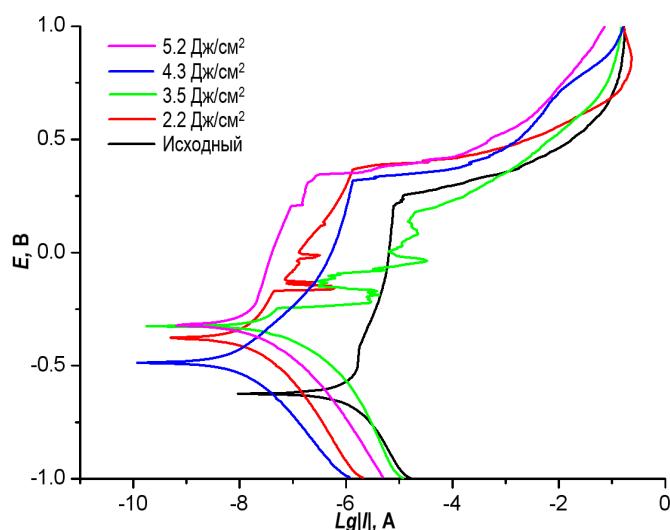


Рис.1. Потенциодинамические поляризационные кривые образцов Zr до и после облучения НСЭП.

Как видно из Рис.1, поляризационные кривые всех образцов состояли из трех основных областей: область первичной пассивации, переходная область и область вторичной пассивации. Также можно заметить, что на образцах, облученных плотностями энергии 2.2, 3.5 и 5.2 Дж/см², существовали определенные флюктуации в области первичной пассивации, что является результатом самовосстановления оксидной пленки после того, как она имела тенденцию к разрушению. Данные, представленные в таблице 1, согласуются с иллюстративным материалом и демонстрируют схожие значения I_{corr} , E_{corr} и C_{corr} у этих трех образцов. Образец, облученный 4.3 Дж/см² показал отличные от остальных результаты:

потенциал коррозии у которого увеличился в ~1.5 раза, а ток и скорость коррозии уменьшились в ~2 раза по сравнению с образцами, облученными другими плотностями энергии.

Таблица 1. Данные по электрохимической коррозии образцов циркония до и после облучения НСЭП

Образец	I_{corr} , мкА	E_{corr} , мВ	C_{corr} , мм/год
Исходный	0.53	-659.3	$3.84 \cdot 10^{-3}$
2.2 Дж/см ²	0.015	-375.6	$1.09 \cdot 10^{-4}$
3.5 Дж/см ²	0.023	-324.5	$1.67 \cdot 10^{-4}$
4.3 Дж/см ²	0.007	-487	$5.07 \cdot 10^{-5}$
5.2 Дж/см ²	0.014	-323.2	$1.01 \cdot 10^{-4}$

Результаты ряда экспериментов показывают, что коррозионная стойкость всех облученных образцов Zr заметно улучшается. Причиной этого является модификация поверхности микросекундным импульсным электронным пучком, которая приводит к образованию рельефа нерегулярной складчатой структуры с пластинчатыми выделениями. Такой вид морфологии возникает в результате мартенситного превращения во время быстрой закалки из расплава [1]. Из Рис.2 видно, что увеличение плотности энергии НСЭП, приводит к увеличению размеров зерен [13]. Также заметно, что морфология поверхности образца, облученного 5.2 Дж/см² (Рис.2г) отлична от предыдущих трех, на ней отсутствует мартенситная игольчатая структура внутри зерен. Это свидетельствует о том, что плотность энергии 5.2 Дж/см² при неизменных остальных параметрах слишком высокая из-за чего показатели коррозионной стойкости снижаются приблизительно до уровня образца, облученного 2.2 Дж/см².

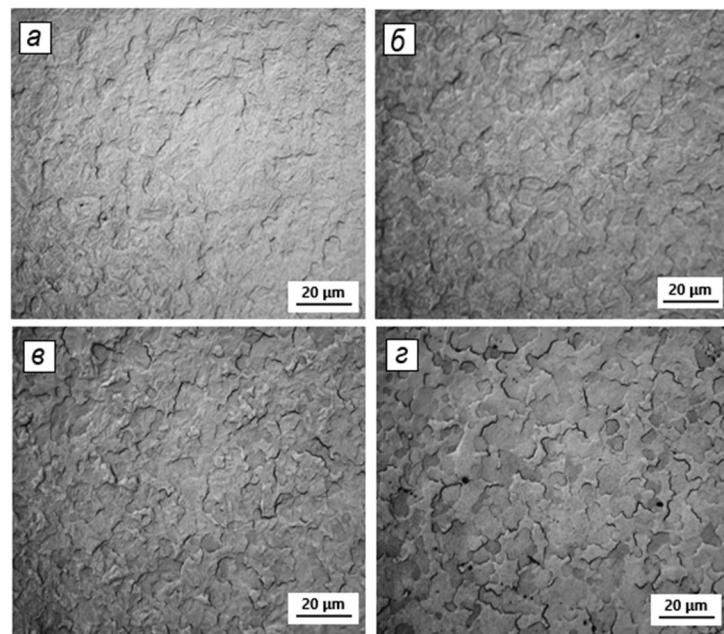


Рис.2. Оптические микрофотографии образцов циркония после облучения НСЭП с плотностью энергии а – 2.2 Дж/см², б – 3.5 Дж/см², в – 4.3 Дж/см², г – 5.2 Дж/см².

4. Заключение

Результаты электрохимического анализа показывают, что коррозионная стойкость всех облученных образцов была выше, чем исходного. Среди образов, облученных НСЭП,

лучший результат показал образец, облученный 4.3 Дж/см². Модификация микросекундным электронным пучком приводит к переплаву приповерхностного слоя и изменению размеров зерна, что в свою очередь влияет на коррозионную стойкость в положительную сторону.

Благодарность

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № FWRF-2021-0001).

5. Список использованных источников

- [1] Slobodyan M., *Nucl. Engin. and Design.*, **382**, 111364, 2021;
doi: 10.1016/j.nucengdes.2021.111364
- [2] Yang J., Steinbrück M., Tang C., Große M., Liu J., Zhang J., Yun D., Wang S., *Journal of Alloys and Compounds*, **895**, 162450, 2022; doi: 10.1016/j.jallcom.2021.162450
- [3] Abdelkader A.M., Daher A., Randa A. Abdelkareem, & Emad El-Kashif, *Metall. Mater. Trans.*, **38**, 35, 2007; doi:10.1007/s11663-006-9016-z
- [4] Peng D.Q., Bai X.D., Chen B.S., *Surf. Coat. Tech.*, **190**(2–3), 440, 2005;
doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.05.024
- [5] Zhang D.L., Bai X.D., Chen B.S., Liu F.Y., Wu Z.M., *Rare Met. Mater. Eng.*, **32**(8), 658661, 2003.
- [6] Amouzouvi K.F., Clegg L.J., Styles R.C., Mannik L., Tian-Chi Ma, Brown S.K., Bing-Wu Gu., *Scripta Metall. Mater.*, **32**(2), 289, 1995; doi: 10.1016/S0956-716X(99)80052-1
- [7] Proskurovsky D. I., Rotshtein V. P., Ozur G. E., Markov A. B., Nazarov D. S., Shulov V. A., Ivanov Yu. F. and Buchheit R. G., *J. Vac. Sci. Tech.*, **16**, 2480, 1998; doi: 10.1116/1.581369
- [8] Proskurovsky D.I., Rotshtein V.P., Ozur G.E., Ivanov Yu.F., Markov A.B., *Surf. Coat. Tech.*, **125**(1–3), 49, 2000; doi: 10.1016/S0257-8972(99)00604-0
- [9] Markov A.B, Mikov A.V., Ozu G.E., Padei A.G., *Pribory i tehnika eksperimenta*, **54**, 862, 2011.
- [10] ГОСТ 5272-68. Коррозия металлов. Термины. (Москва: ИПК Издательства стандартов, 1999).
- [11] ASTM G102, ‘Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements’, Annual Book of ASTM Standards, **03.02**, ASTM, West Conshohocken, PA.
- [12] Петрова Л.Г., Тимофеева Г.Ю., Демин П.Е., Косачев А.В., *Основы электрохимической коррозии металлов и сплавов*. (Москва: МАДИ, 2016).
- [13] Pushilina N.S., Kudiiarov V.N., Laptev R.S., Lider A.M., Teresov A.D., *Surf. Coat. Tech.*, **284**, 63, 2015; doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.07.082