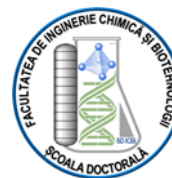




UNIVERSITATEA NAȚIONALĂ DE ȘTIINȚĂ ȘI
TEHNOLOGIE POLITEHNICA BUCUREȘTI
Școala Doctorală Inginerie Chimică și Biotehnologii



REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

CONTRIBUȚII PRIVIND STUDIUL COMPORTĂRII DEPUNERILOR DE STRATURI SUBȚIRI DE CR PE ALIAJUL ZIRCALOY-4, ÎN CONDIȚII DE PRESIUNE ȘI TEMPERATURĂ RIDICATĂ

Conducător de doctorat:

Prof. Univ. Dr. Ioana DEMETRESCU

Student-doctorand:

Diana AȘTEFĂNESEI (DINIAȘI)

București

2024

Mulțumiri,

La finalul stagiului doctoral doresc să adresez gândurile mele prin care să-mi exprim recunoștința față de cei care m-au sprijinit și încurajat în demersul meu științific.

Îmi exprim mulțumirile față de Conducerea Institutului de Cercetări Nucleare pentru suportul oferit în realizarea lucrării de doctorat.

Adresez sincere mulțumiri și recunoștință conducătorului meu științific, doamnei Prof. Univ. Dr. Ioana Demetrescu din Școala Doctorală Inginerie Chimică și Biotehnologii, a Universității Naționale de Știință și Tehnologie Politehnica București, pentru permanenta sa îndrumare și încurajare de-a lungul perioadei de doctorand și de elaborare a tezei.

De asemenea, îmi exprim gratitudinea față de membrii din comisia mea de îndrumare. Doresc să multumesc în mod deosebit doamnei Conf. Florentina Golgovici pentru sprijinul profesional pe care mi l-a acordat în diseminarea rezultatelor în articole științifice și elaborarea tezei de doctorat. În egală măsură, îmi exprim recunoștința și îi adresez mulțumiri doamnei CS II Manuela Fulger pentru susținerea morală și profesională, în calitate de membru al comisiei de îndrumare, dar mai ales ca și colegă și om.

Adresez sincere mulțumiri echipelor de cercetători ce aparțin laboratorului Plasmă la Temperatură Joasă (PTJ) din cadrul Institutului Național pentru Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației (INFLPR), București pentru implicarea și profesionalismul pe care le-au arătat în realizarea depunerilor de Cr, precum și a unor analize de caracterizare a acestora.

Sunt recunoscătoare și le mulțumesc colegilor mei, din cadrul colectivului Coroziune, pentru sprijinul oferit în derularea experimentelor de laborator și pentru încurajările oferite în momentele mai solicitante și provocatoare.

Nu pot încheia fără să mulțumesc familiei mele. Îi mulțumesc soțului meu pentru susținere și cuvintele frumoase de încurajare pe care mi le-a oferit pe tot parcursul acestei perioade. Copiilor mei le mulțumesc pentru sclipirea din ochii lor, care a fost un catalizator pentru mine.

*Cu deosebit respect,
Diana Aștefănesei (Diniași)*

Introducere	4
2 MATERIALE ȘI METODOLOGIA EXPERIMENTALĂ	6
Programul de cercetare.....	6
3 CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND COMPORTAREA LA COROZIUNE A ALIAJULUI Zy-4 ACOPERIT CU UN FILM SUBȚIRE DE Cr, ÎN APĂ LA TEMPERATURĂ ȘI PRESIUNE RIDICATĂ	7
3.1 Caracterizarea morfologică și structurală a filmelor de Cr depuse pe substrat de Zy-4. Evaluarea susceptibilității la coroziune prin teste accelerate.....	7
3.1.1 Metoda difracției cu raze X	7
3.1.2 Microscopie electronică cu baleiaj de electroni.....	8
3.1.3 Spectroscopia fotoelectronilor de radiație X	11
3.1.4 Măsurători de rugozitate	14
3.1.5 Studii electrochimice pentru evaluarea susceptibilității la coroziune a probelor acoperite cu filme subțiri de Cr	15
3.1.5.1 Spectroscopia de impedanță electrochimică.....	15
3.1.5.2 Variația potențialului de coroziune în circuit deschis	16
3.1.5.3 Polarizarea potențiodinamică liniară	17
3.2 Caracterizarea morfologică și structurală a filmelor de Cr post-autoclavizare. Evaluarea comportării la coroziune prin teste de lungă durată	18
3.2.1 Analiza metalografică	18
3.2.2 Analiza gravimetrică a aliajului Zy-4 acoperit cu Cr, testat în condiții de circuit primar.....	21
3.2.3 Determinarea morfologiei suprafeței și compoziția elementală utilizând analizele SEM și EDS	23
3.2.3.1 Analizele SEM-EDS în secțiune transversală.....	27
3.2.4 Investigarea filmelor de Cr prin metoda difracției de raze X	32
3.2.5 Determinarea compoziției chimice a filmului prin analiza XPS.....	35
3.2.6 Evaluarea susceptibilității la coroziune prin metode electrochimice	36
3.2.6.1 Determinarea caracteristicilor filmelor de oxizi formați după diferite perioade de autoclavizare (EIS)	37
3.2.6.2 Măsurători ale potențialului de coroziune în circuit deschis	41
3.2.6.3 Măsurători de polarizare potențiodinamică liniară	45
4 CONCLUZII GENERALE ȘI DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE	48
5 CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI REALIZĂRI ȘTIINȚIFICE ÎN DOMENIUL TEMEI DE CERCETARE	50
Bibliografie selectivă	54

Introducere

Aliajele pe bază de zirconiu sunt în prezent folosite ca materiale pentru teaca combustibilului din reactoarele nucleare datorită secțiunii mici de absorbție a neutronilor, rezistenței bune la coroziune și rezistenței mecanice. În timpul unui accident de tip LOCA, temperatura tecii poate depăși 800 °C, reacțiile de oxidare și generarea de hidrogen fiind semnificativ accelerate. Consecințele unei astfel de reacții au fost observate în timpul accidentului de la Fukushima-Daichi [1], [2].

Aceste probleme au determinat ca industria nucleară să-și concentreze o parte din eforturile sale spre creșterea siguranței în operare a actualelor reactoare nucleare și îmbunătățirea siguranței viitoarelor tipuri de reactoare. O abordare promițătoare care a generat un interes considerabil în cercetare este realizarea de acoperiri protectoare sau aplicarea de tratamente pe suprafața materialelor, care ar îmbunătăți rezistența la oxidare a tecii din aliaj de zirconiu pentru a fi mai tolerantă la degradare în condiții de LOCA. Astfel, dacă degradare tecii este întârziată va crește timpul de răspuns în caz de accident. Mai mult, această direcție ar putea avea avantajul reducerii vitezei de oxidare și a absorbției de hidrogen în timpul operării normale, conducând la creșterea siguranței generale a reactorului [3].

Cu toate că industria energetică nucleară are la bază o tehnologie matură cu rezultate excelente privind exploatarea în siguranță, iar combustibilul actual, UO₂, întrunește toate cerințele de performanță și siguranță, menținând energia nucleară drept o opțiune de energie curată și competitivă din punct de vedere economic, în ultimii ani au fost trasate direcții importante privind dezvoltarea de materiale tolerante la accident (ATF), urmărindu-se creșterea siguranței și competitivității centralelor nucleare actuale [4].

Prezenta lucrare abordează o direcție de cercetare de mare actualitate și interes, fiind cuprinsă în majoritatea programelor de cercetare-dezvoltare din domeniul energiei nucleare și are ca *scop și obiectiv general* analiza mecanismului de coroziune a acoperirilor de crom depuse pe substrat de aliaj Zircaloy-4 (Zy-4) și studiul performanței acestora pe termen lung. Cercetările experimentale au constat în testarea și investigarea comportării la coroziune a materialului tecii combustibilului nuclear, aliajul Zy-4, cu proprietăți anticorozive îmbunătățite prin aplicarea unui strat barieră de difuzie pe bază de crom metalic.

Pentru atingerea acestui scop au fost stabilite următoarele *obiective specifice*:

1. Dezvoltarea de acoperiri protectoare de crom metalic prin metode fizice de depunere;
2. Caracterizarea morfologică, structurală și evaluarea performanțelor anticorozive ale acoperirii de Cr;
3. Testarea pe termen lung a performanțelor acoperirii în mediu apos, la temperatură și presiune ridicată, în autoclave statice;
4. Caracterizarea morfologică, structurală și evaluarea performanțelor anticorozive ale acoperirii de Cr post-autoclavizare.

Lucrarea de doctorat intitulată *“Contribuții privind studiul comportării depunerilor de straturi subțiri de Cr pe aliajul Zircaloy-4, în condiții de presiune și temperatură ridicată”* cuprinde o parte teoretică, o parte experimentală și o parte în care sunt prezentate concluziile generale, direcțiile ulterioare de cercetare și contribuțiile științifice ale autorului în domeniul temei de cercetare.

În capitolul 1, *„Stadiul actual al cercetării științifice privind depunerea de straturi subțiri pe aliaje metalice cu aplicații în domeniul nuclear”*, s-a realizat un studiu bibliografic al celor mai reprezentative studii privind utilizarea aliajelor de zirconiu în domeniul nuclear, fiind discutate într-un mod detaliat cinetica și mecanismul de coroziune al aliajelor de zirconiu, factorii care influențează comportarea la coroziune a aliajelor de zirconiu, mecanismul de

oxidare al aliajelor de zirconiu, mecanismul absorbției hidrogenului și formării hidrurilor. De asemenea, a fost realizat un studiu bibliografic ce vizează cercetările desfășurate în plan național și internațional în domeniul materialelor tolerante la accident, accentul fiind pus pe dezvoltarea și testarea acoperirilor de crom metalic, pe substrat de aliaj de zirconiu. Au fost discutate cerințele și provocările privind realizarea de acoperiri pe aliaje de zirconiu cu aplicații în domeniul nuclear, stadiul actual în dezvoltarea de filme subțiri pe substrat de aliaje de zirconiu, evaluarea performanțelor acestora, mecanisme de degradare ale acoperirii și metode de îmbunătățire a rezistenței la coroziune. De asemenea, a fost definită o metodologie pentru evaluarea tehnică a materialelor tolerante la accident candidate ca materiale pentru întecuirea combustibilului nuclear.

Capitolul 2, **“Materiale și metodologia experimentală”**, cuprinde o prezentare detaliată a metodelor de realizare a depunerilor, a echipamentului de testare la coroziune a acoperirilor de Cr, precum și a tehnicilor de caracterizare ale depunerilor de crom post-coroziune: analiza gravimetrică, analiza metalografică, difracția de raze X, microscopie electronică, spectroscopie de raze X cu dispersie după energie, spectroscopia fotoelectronilor de radiație X, tehnici electrochimice (variația potențialului în circuit deschis, spectroscopia de impedanță electrochimică și polarizare potențiodinamică liniară).

În capitolul 3, **“Cercetări experimentale privind comportarea la coroziune a aliajului Zy-4 acoperit cu un film subțire de Cr, în apă la temperatură și presiune ridicată”**, sunt prezentate studiile experimentale proprii, rezultatele obținute și interpretarea acestora. Cercetările experimentale proprii au fost întreprinse în direcția investigării și evaluării proprietăților anticorozive ale acoperirii de crom metalic oferite aliajului Zy-4. Capitolul 3 este structurat în 2 subcapitole, după cum urmează:

- În Subcapitolul 3.1 sunt descrise cercetările experimentale proprii și rezultatele obținute privind caracterizarea morfologică și structurală a acoperirii de Cr în stare de livrare (as-coated), precum și evaluarea comportării la coroziune. S-a urmărit investigarea structurii cristaline a acoperirii, determinarea grosimii stratului de Cr depus, compoziția elementală a acoperirii, precum și identificarea unor eventuale defecte în filmele depuse.
- În Subcapitolul 3.2 sunt prezentate cercetările experimentale proprii și rezultatele obținute privind testarea la coroziune a aliajului Zy-4 acoperit cu crom metalic. Testarea probelor la coroziune s-a desfășurat în autoclave statice de 1l, în mediu apos, simulând condițiile de circuit primar dintr-un reactor nuclear CANDU, după care au fost caracterizate prin analiza gravimetrică, analiza metalografică, analizele SEM/EDS, metoda difracției de raze X, analiza XPS. Evaluarea susceptibilității la coroziune a fost realizată și prin metode electrochimice, precum: analiza EIS, măsurători ale potențialului de coroziune în circuit deschis și teste de polarizare potențiodinamică liniară.

În Capitolul 4, **“Concluzii și direcții viitoare de cercetare”**, sunt expuse concluziile generale asupra rezultatelor experimentale prezentate în cadrul tezei de doctorat în domeniul dezvoltării, testării și analizei performanței pe termen lung a acoperirilor de Cr metalic depuse pe substrat de Zy-4.

În capitolul 5, **“Contribuții personale și Realizări științifice în domeniul temei de cercetare”**, sunt prezentate contribuțiile autorului în domeniul temei de cercetare, precum și realizările științifice care reflectă elementele de originalitate aduse în domeniul tezei de doctorat prin publicarea de articole științifice și participări la manifestări științifice.

2 MATERIALE ȘI METODOLOGIA EXPERIMENTALĂ

În acest capitol sunt prezentate în detaliu metodele experimentale utilizate în atingerea scopurilor acestei teze. În partea de început sunt prezentate etapa de pregătire a substratului, preliminară etapei de depunere, precum și cele trei metode fizice de depunere utilizate pentru realizarea acoperirilor de Cr metallic: metoda arcului termoionic în vid (TVA), depunere fizică din vapori cu fascicul de electroni (EBPVD) și magnetron sputtering (MS). Urmează descrierea condițiilor experimentale de testare la presiune și temperatură ridicată în apă și a aliajului Zy-4 acoperit cu Cr. Capitolul se încheie cu prezentarea tehnicilor de caracterizare folosite pentru evaluarea performanțelor celor trei tipuri de acoperiri realizate și prezentarea schematică a planului de lucru experimental asociat tezei.

Programul de cercetare

Cercetarea experimentală integrată în prezenta teză a presupus parcurgerea unui plan de lucru. În vederea sistematizării și înțelegerii depline a planului experimental desfășurat, în Fig. 2.1. este prezentat planul de lucru experimental asociat tezei.

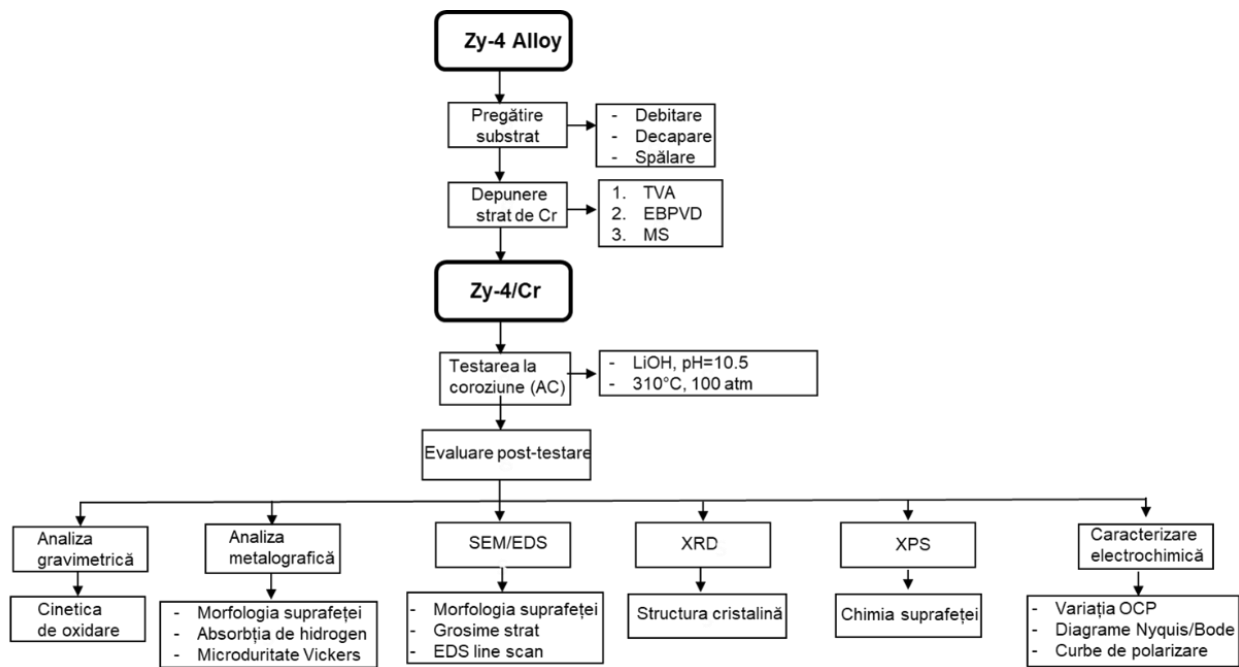


Fig. 2.1 Planul de lucru experimental asociat tezei

Planul de lucru este format din trei părți: realizarea de straturi subțiri de Cr metallic prin metode fizice de depunere, testarea la coroziune a straturilor obținute, caracterizarea proprietăților acestora și interpretarea rezultatelor obținute.

3 CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND COMPORTAREA LA COROZIUNE A ALIAJULUI Zy-4 ACOPERIT CU UN FILM SUBȚIRE DE Cr, ÎN APĂ LA TEMPERATURĂ ȘI PRESIUNE RIDICĂȚĂ

3.1 Caracterizarea morfologică și structurală a filmelor de Cr depuse pe substrat de Zy-4. Evaluarea susceptibilității la coroziune prin teste accelerate

Performanța aliajului de zirconiu, acoperit cu un strat subțire de crom, este influențată de microstructura și proprietățile depunerii, care de asemenea depind de materialele folosite pentru realizarea acoperirii și parametrii procesului de depunere.

3.1.1 Metoda difracției cu raze X

În figura 3.1. sunt prezentate rezultatele analizei de fază calitativă ale spectrelor de difracție pentru probele investigate.

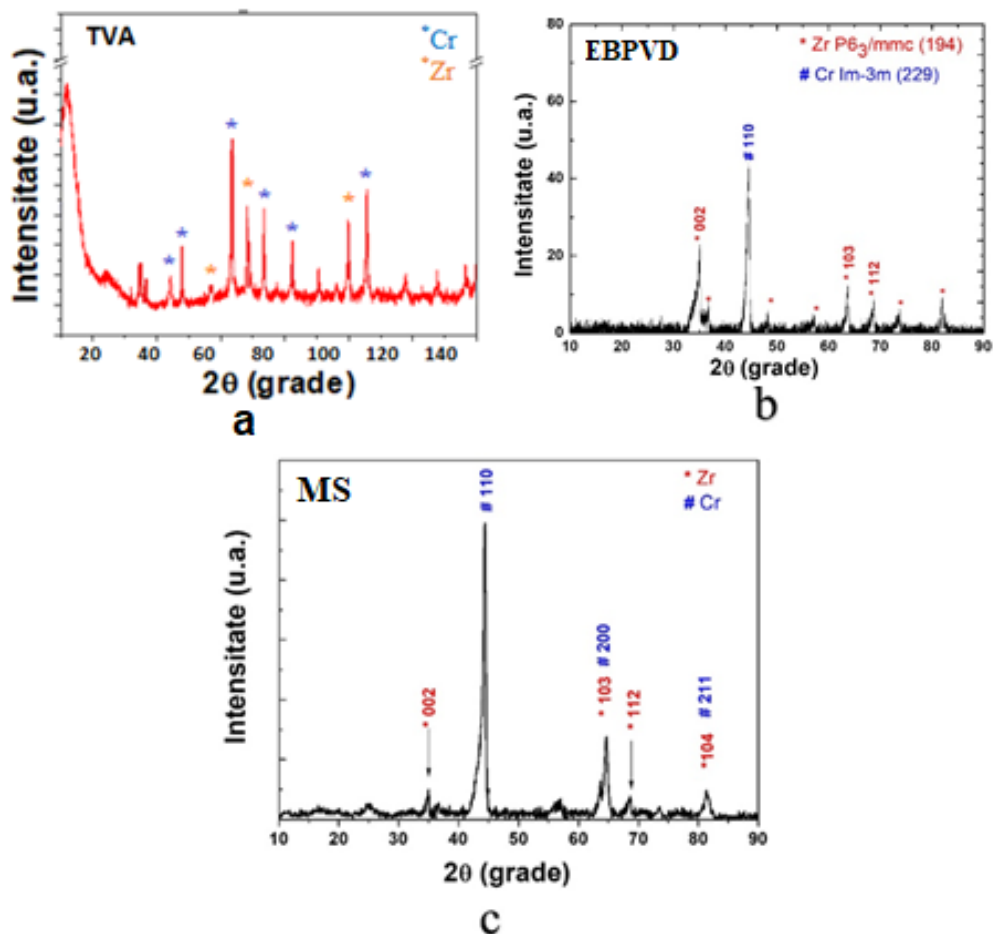


Fig. 3.1 Difractograme XRD pentru probele Zy-4 acoperite cu Cr prin diverse metode fizice de depunere

Din figura de mai sus se observă prezența a două faze policristaline texturate evidențiate prin prezența multiplelor peak-uri de difracție. Dintre cele două se evidențiază ca fiind dominantă faza cristalină corespunzătoare cromului metalic, grup spațial Im-3m, cu un aranjament de tip cub cu volum centrat al atomilor în celula elementară. Această fază este identificată prin prezența creșterii ordonate a

cristalitelor pe orientările (110), (200) respectiv (211) cu creștere preferențială pe orientarea (110). Comparativ cu simetria cristalină a Cr obținută în literatura de specialitate, în cazul de fata nanocristalitele de Cr prezintă o creștere mai accentuată pe orientarea (200), comparativ cu (211). Această caracteristică este determinată de parametrii plasmei HiPIMS selectați pentru realizarea acoperirii. Pe lângă faza cristalină a Cr specifică stratului depus a fost identificată o fază cristalină slabă în intensitate specifică substratului de Zr cu un aranjament al atomilor de tip cub cu fețe centrate. Nu a fost observată prezența de faze cristaline ale eventualilor oxizi.

3.1.2 Microscopie electronică cu baleiaj de electroni

Au fost determinate grosimea stratului de Cr depus, compoziția elementală a depunerilor și s-a urmărit identificarea unor eventuale defecte în filmele depuse.

În Fig. 3.2. sunt prezentate imagini SEM în secțiune transversală, pe probe de Zy-4 cu depuneri de Cr realizate prin diverse metode fizice de depunere.

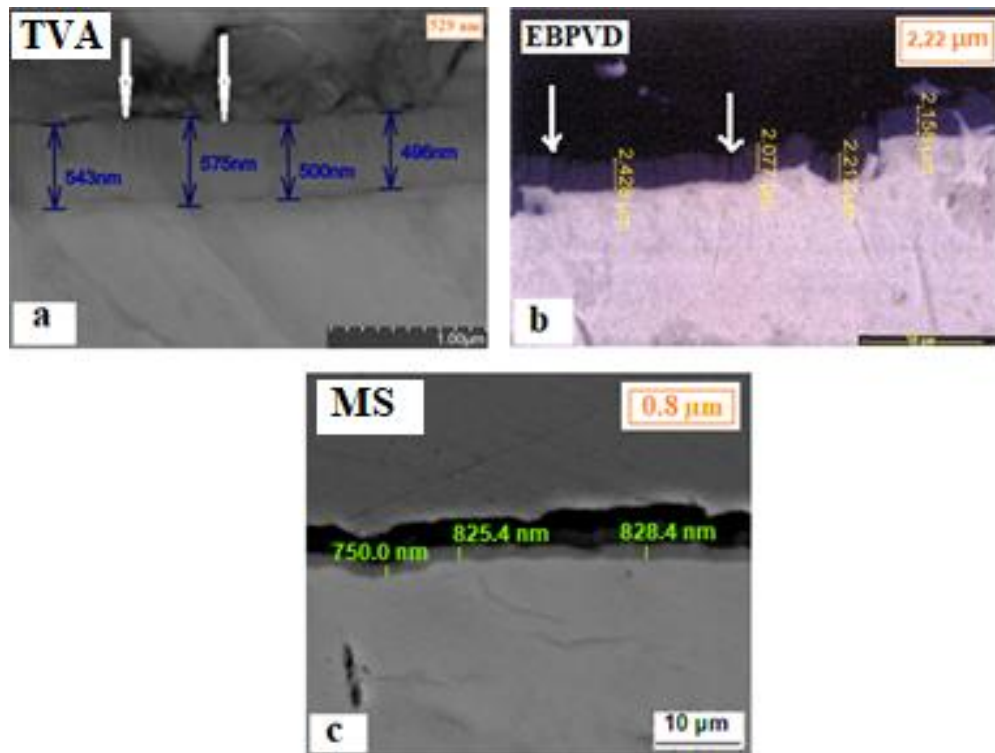


Fig. 3.2 Micrografii SEM în secțiune transversală pe probe de Zy-4 acoperite cu Cr

Din Fig. 3.2. se poate observa prezența unor filme uniforme cu grosimi medii de 0,53 µm, 2,22 µm, respectiv 0,8 µm., funcție de metoda de depunere utilizată. Filmul de Cr prezintă o structură columnară [5], [6] și este remarcată prezența unor caneluri fine (indicate prin săgeți), fără alte tipuri vizibile de defecte.

Morfologia suprafețelor depunerilor de Cr, împreună cu analiza EDS a acestora sunt prezentate în Fig. 3.3. Analiza distribuției elementale confirmă, prezența cromului în cea mai mare concentrație, precum și a oxigenului în cantități mici.

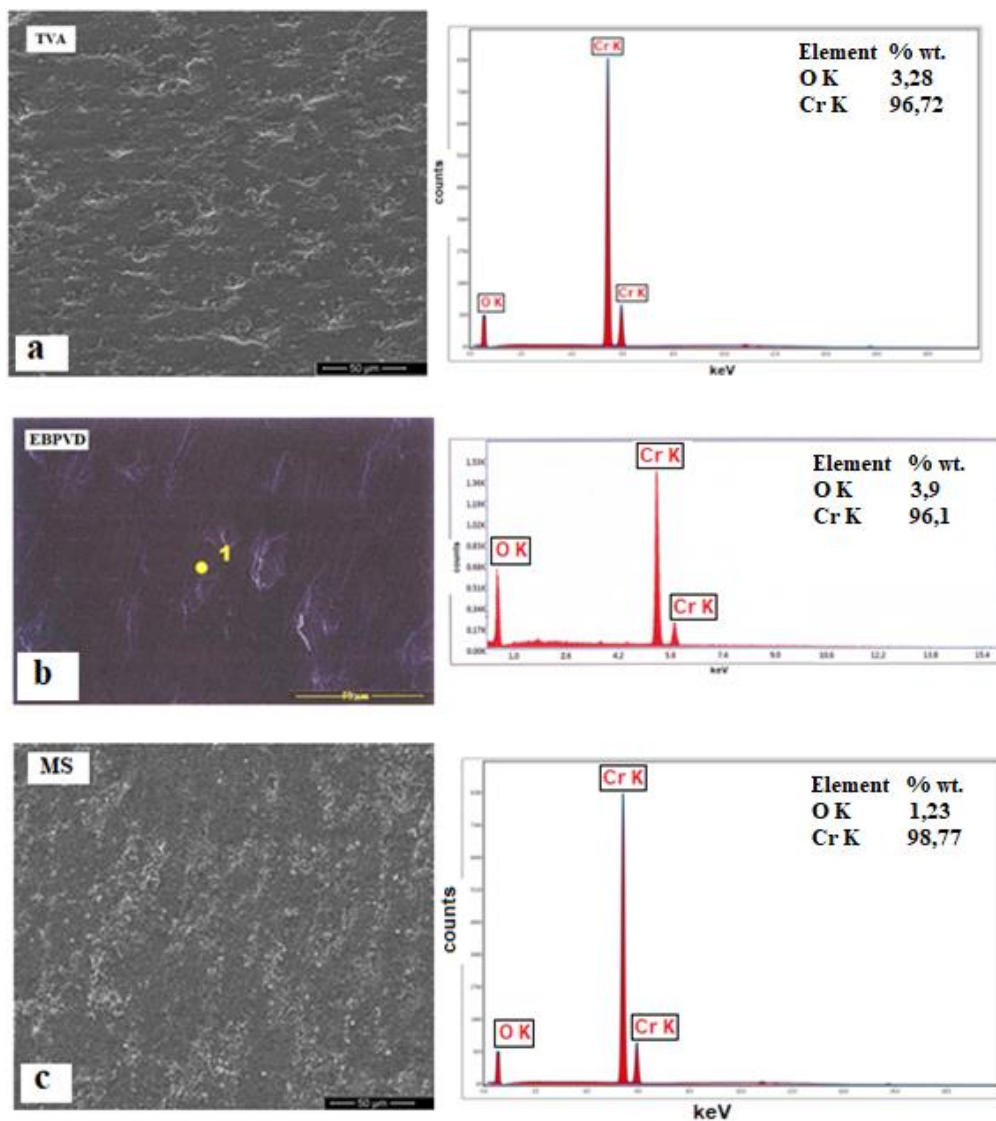


Fig. 3.3 Micrografii SEM ilustrând morfologia suprafeței și spectre EDS aferente pentru probe de Zy-4 acoperite cu Cr

Analiza elementală în adâncime a filmului de Cr, pornind dinspre materialul de bază spre suprafață, evidențiază creșterea cantității de Cr, odată cu scăderea cantității de Zr, Fig. 3.4.

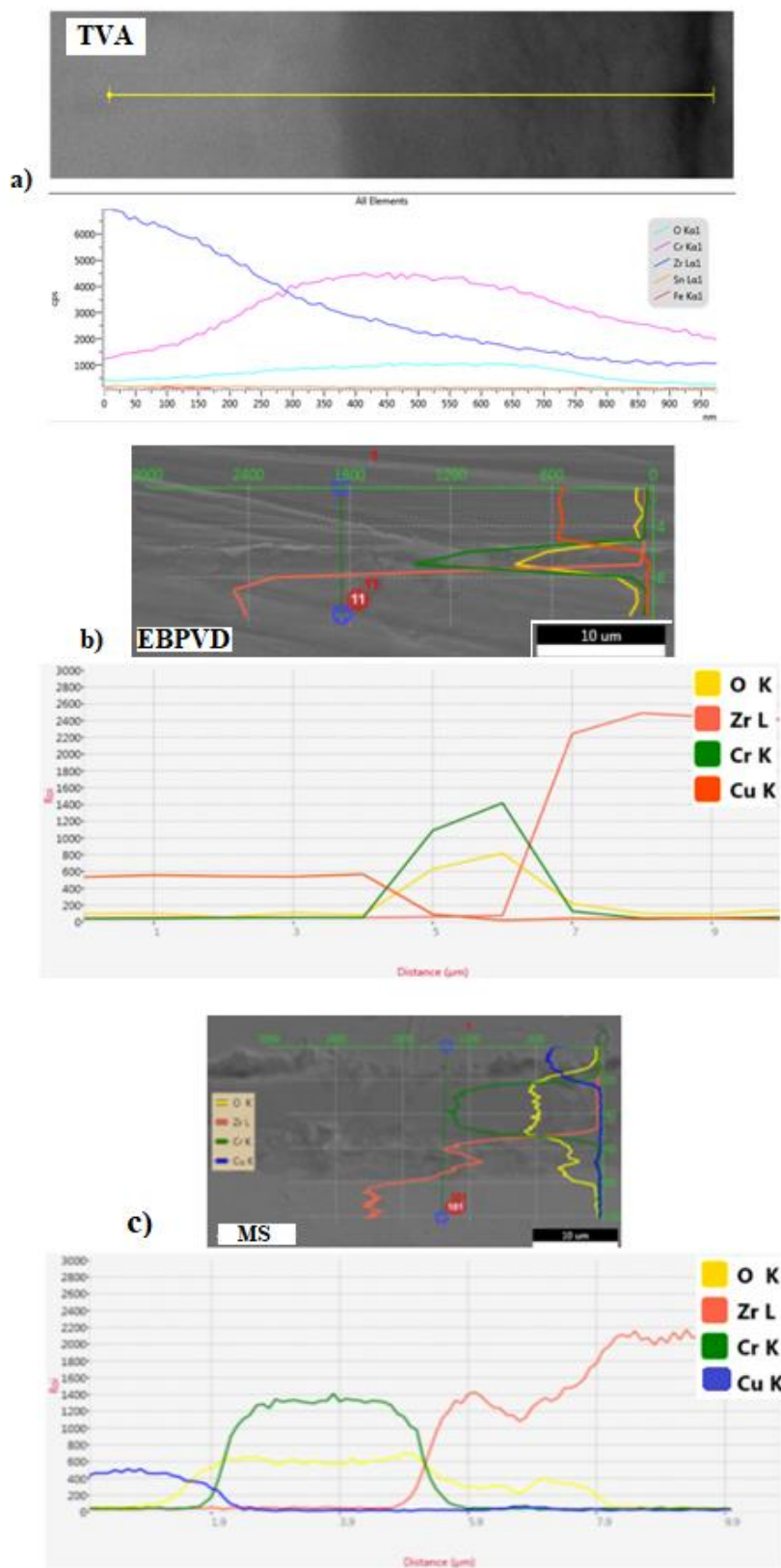


Fig. 3.4 Analiza EDS line scan a stratului de Cr deus pe substrat de Zy-4 prin metode fizice: a) TVA; b) EBPVD; c) MS

3.1.3 Spectroscopia fotoelectronilor de radiație X

Au fost înregistrate spectrele XPS pe tot domeniul energetic (0-1200 eV) pentru a identifica toate elementele prezente pe suprafața probelor. Pentru tranzițiile cele mai intense sau de interes au fost înregistrate spectrele de înaltă rezoluție pentru a stabili starea chimică a elementelor detectate.

Fig. 3.5. prezintă o scădere a contribuției grafitice a carbonului (legături C-C) concomitent cu creșterea carburilor metalice după curățirea suprafeței cu ioni de argon.

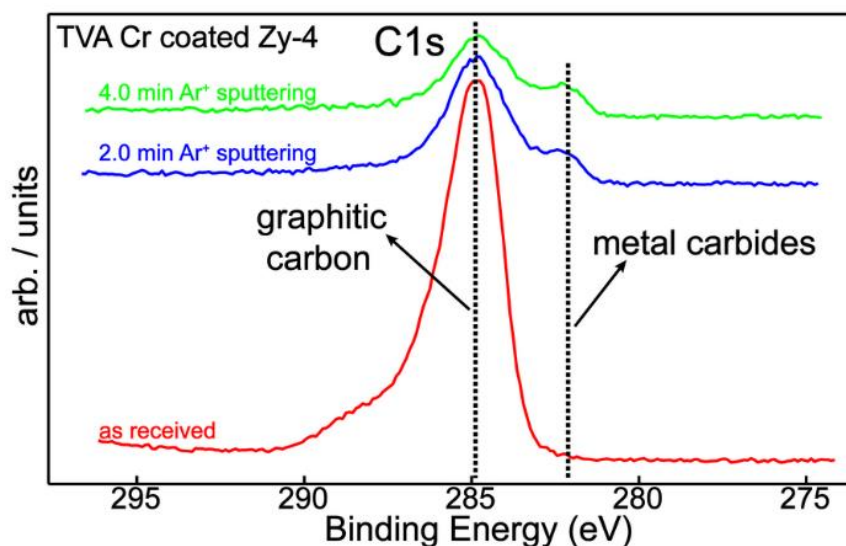


Fig. 3.5 Spectrele XPS suprapuse ale liniei C1s înainte și după curățirea cu ioni de argon pentru proba de Zy-4 acoperită prin TVA

Carbonul este un contaminant de neevitat al suprafeței. Acesta scade de la ~ 56% până la ~ 14% (Tabelul 3.1) după curățirea suprafeței probei cu ioni de argon. Posibilele surse de carbon includ atât adsorbția hidrocarburilor și a CO₂ pe suprafață din mediul înconjurător, cât și contaminarea provenită în urma procesului de depunere a filmelor prin folosirea pompelor de difuzie cu ulei pentru realizarea vidului în incinta de depunere sau din manevrarea neadecvată a probelor.

Tabel 3.1. Concentrația relativă a elementelor (% atomice)

Zy-4 /Cr_ TVA	C1s	O1s	N1s	Cr2p
Înainte de curățire cu ioni de argon	56.4	31.7	2.4	9.5
2.0 min timp de curățire cu ioni de argon	22.5	25.4	12.5	39.6
4.0 min timp de curățire cu ioni de argon	14.2	23.3	16.5	46.0

Prin deconvoluția nivelului C1s se pot observa stările chimice ale acestuia notate pe spectru (Fig. 3.6.): legăturile C-O și C=O [17,18] precum și carburile metalice [17,18]. Legătura C-C (carbonul grafitic) este folosită la calibrare (C1s=284.8 eV) [17,18].

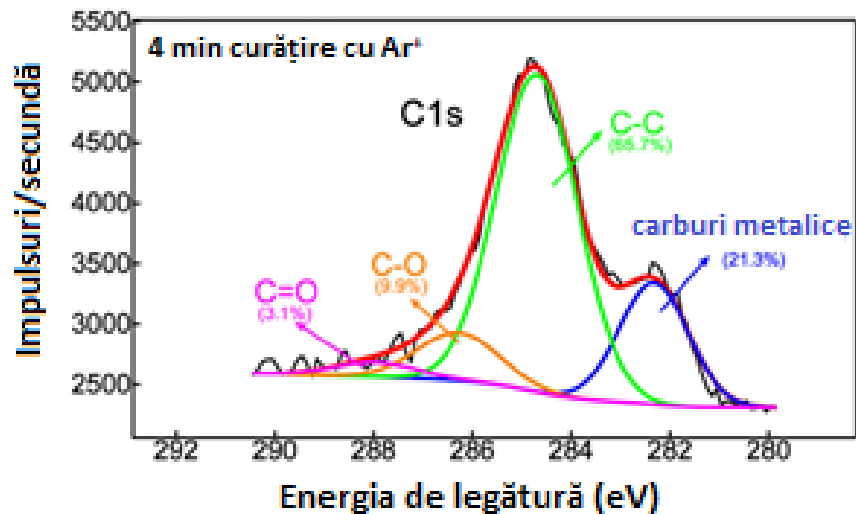


Fig. 3.6 Spectrele XPS suprapuse ale liniei C1s înainte și după curățirea cu ioni de argon pentru proba de Zy-4 acoperită prin TVA

Pentru o privire de ansamblu asupra comportamentului chimic al cromului, spectrele Cr2p înainte și după curățirea cu ioni de argon au fost suprapuse (Fig. 3.7). Astfel, se poate observa o contribuție metalică dominantă a cromului, prin prisma energiei de legătură și asimetriei maximelor de fotoelectroni, care apare doar în urma bombardamentului cu ioni de argon pentru 2 și respectiv 4 min ca urmare a îndepărtării carbonului de pe suprafață și automat a creșterii cantității de crom “îngropată” anterior sub depozitele de carbon. În starea “ca atare”, înainte de curățirea cu ioni de argon, pe suprafață se găsește un amestec de crom metalic și crom oxidat.

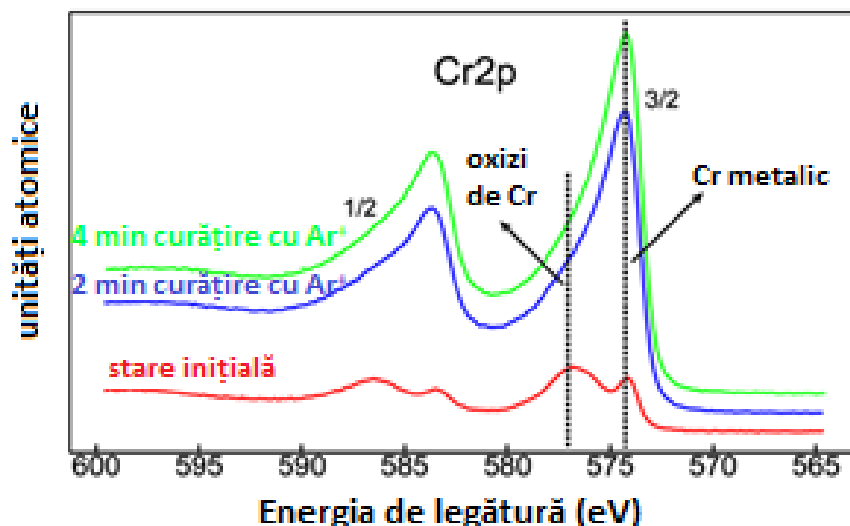


Fig. 3.7 Spectrele XPS suprapuse ale nivelului Cr2p înainte și după curățirea cu ioni de argon pentru proba de Zy-4 acoperită prin TVA

Descompunerea liniei Cr2p_{3/2} (Fig. 3.8.) a fost realizată pentru a distinge stările chimice ale cromului. Astfel, stările de oxidare ale cromului detectate sunt localizate la 574.0 eV, 576.9 eV și

respectiv 578.3 eV și atribuite cromului metalic (Cr^0), Cr^{3+} (Cr_2O_3) și Cr^{6+} (CrO_3) [17,18]. De asemenea, prezența nitrurii de crom (CrN/CrN_2) a fost indicată la 575.7 eV [17,18]. După 4.0 min de curățire cu ioni de argon, semnalul XPS provine din regiunea de sub suprafață (deoarece a fost îndepărtat contaminantul – carbonul) și se confirmă contribuția dominantă a cromului metalic (~75%). Cu toate acestea, se observă interacția chimică între azot și crom prin apariția nitrurii de crom (Fig. 3.8.).

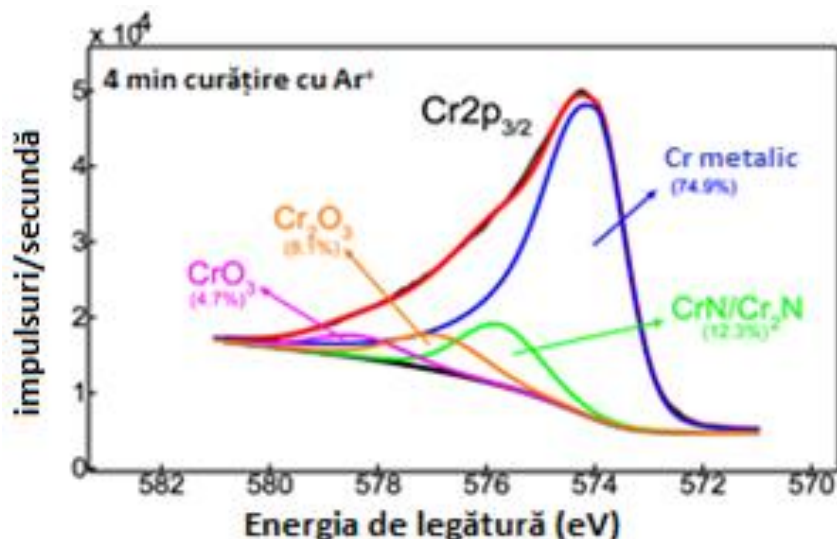


Fig. 3.8 Spectrul XPS deconvolutat a nivelului $\text{Cr}2p_{3/2}$ după 4 min de curățire cu ioni de argon pentru proba de Zy-4 acoperită prin TVA

Analiza cantitativă (Tabelul 3.1.) ilustrează o tendință de scădere a carbonului și oxigenului cu creșterea azotului și cromului, de la suprafață către regiunea de sub suprafață.

Chimia azotului este în concordanță cu chimia cromului. Astfel, spectrele XPS suprapuse ale $\text{N}1s$ indică modificarea chimică de la suprafață către sub suprafață, respectiv prin trecerea azotului adsorbit către nitruri (Fig. 3.9.). Totodată, acest lucru este însoțit și de creșterea concentrației azotului, de la 2% la 16% (Tabelul 3.1.).

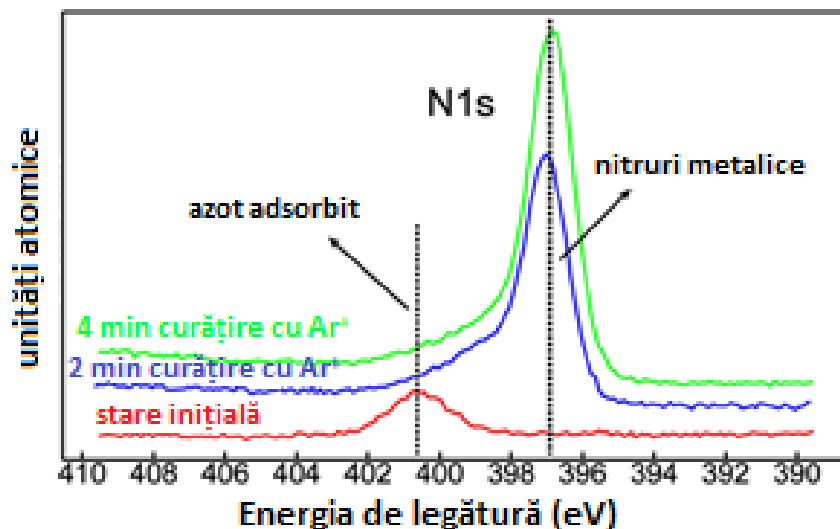


Fig. 3.9 Spectrele XPS suprapuse ale nivelului $\text{N}1s$ înainte și după curățirea cu ioni de argon pentru proba de Zy-4 acoperită prin TVA

După descompunerea semnalului N1s (Fig. 3.10.), putem observa o scădere dramatică a azotului molecular adsorbit pe suprafață, localizat la 400.0 eV [17,18] însoțit de o creștere a nitruților de crom, localizate la 396.8 eV [17,18].

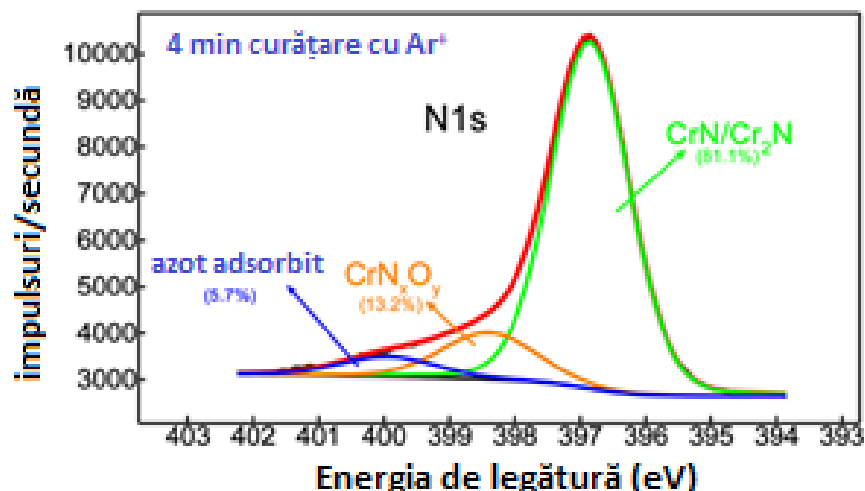


Fig. 3.10 Spectrul XPS deconvolutat a nivelului N1s după 4 min de curățire cu ioni de argon pentru proba de Zy-4 acoperită prin TVA

3.1.4 Măsurători de rugozitate

Determinările de rugozitate s-au realizat pe probe neacoperite și acoperite prin cele trei metode fizice aplicate în această lucrare de doctorat. Datorită geometriei probei de Zy-4, pentru fiecare probă au fost realizate câte trei măsurători, atât pe partea exterioară a probei, cât și pe cea interioară. Valorile medii ale acestor măsurători sunt prezentate în tabelul 3.2.

Tabel 3.2 Valorile medii ale rugozității măsurate pe probe de Zy-4 fără strat de Cr și probe de Zy-4 cu strat de Cr

Probă	Zona	Ra (μm)	Rmax (μm)	Rz (μm)
Zy-4	interior	0,487	5,27	4,31
	exterior	0,476	3,87	3,27
Zy-4/Cr_TVA	interior	0,486	6,62	5,34
	exterior	0,358	3,94	3,23
Zy-4/Cr_EBPVD	interior	0,416	5,35	4,11
	exterior	0,458	3,38	3,2
Zy-4/Cr_MS	interior	0,413	5,77	4,24
	exterior	0,268	4,03	3,27

Ra: rugozitate medie

Rmax: adâncimea totală a rugozității

Rz: înălțimea medie a neregularităților

Din analiza profilelor 2D pot fi obținuți mai mulți parametri de rugozitate, cel mai important fiind parametrul de rugozitate medie Ra. Evoluția parametrului Ra calculat pentru suprafețele acoperite

analizate confirmă schimbările morfologice de pe suprafețele acestora indiferent de metoda de depunere aplicată. Urmărind datele prezentate în tabelul de mai sus se observă că pentru toate cele trei tipuri de metode de acoperire aplicate, suprafețele rezultate prezintă valori ale rugozității mai mici față de proba martor, neacoperită. Astfel, observăm o scădere ușoară a valorii rugozității în urma aplicării filmului de crom. Din cauza geometriei probelor suprafața materialului Zy-4 nu a fost prelucrată metalografic. Putem considera astfel că prin realizarea acoperirii au fost umplute mici imperfecțiuni ale suprafeței, determinând scăderea valorii rugozității.

3.1.5 Studii electrochimice pentru evaluarea susceptibilității la coroziune a probelor acoperite cu filme subțiri de Cr

3.1.5.1 Spectroscopia de impedanță electrochimică

Prin aplicarea metodei spectroscopiei de impedanță electrochimică s-a realizat o evaluare calitativă a proprietăților protectoare ale acoperirii de Cr realizată prin cele trei metode fizice de depunere.

Diagramele Nyquist și Bode din Fig. 3.11. prezintă spectrele înregistrate în circuit deschis, după 10 minute de imersie în soluția de testare a probelor de Zy-4 acoperite cu Cr.

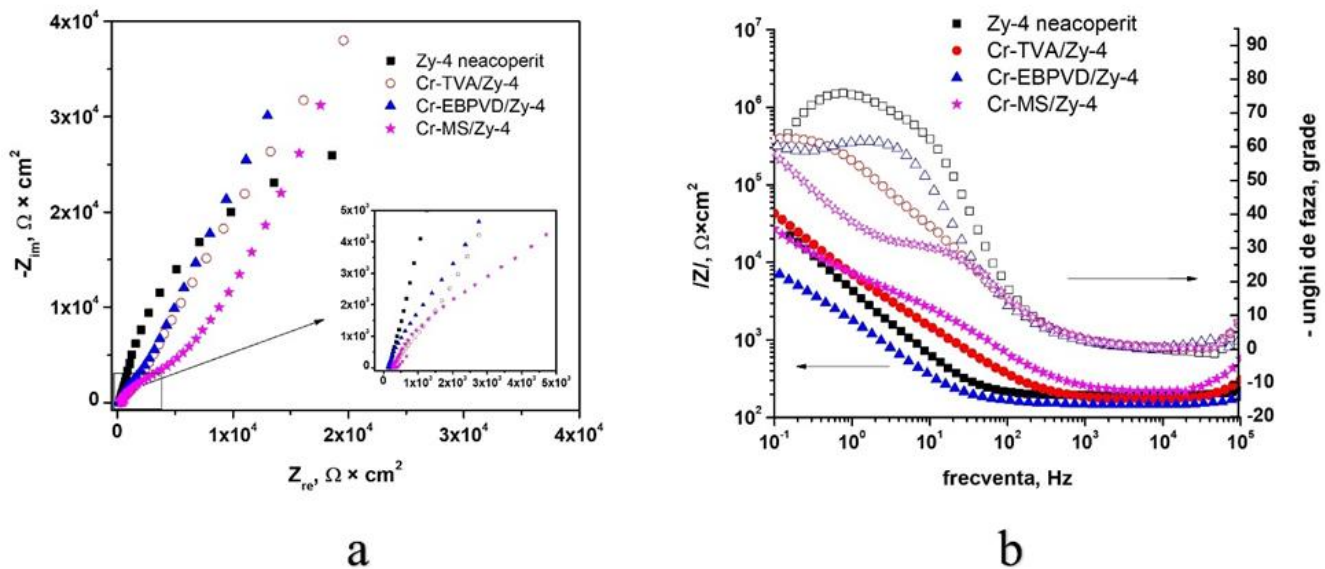


Fig. 3.11 Suprapunerea diagramelor Nyquist (a) și Bode (b) pentru probe de Zy-4 acoperite cu Cr

Urmărind diagramele Nyquist (Fig. 3.11. (a)) se poate observa prezența unui singur semicerc capacitiv deschis pentru proba neacoperită, în timp ce pentru probele acoperite apar două semicercuri capacitiv deschise, corespunzătoare celor două interfețe create. De asemenea, s-au determinat valori mai mari ale diametrelor semicercurilor capacitiv pentru probele acoperite, față de proba martor. Aceasta indică valori mai mari ale rezistenței la polarizare pentru probele acoperite, ceea ce demonstrează proprietăți anticorozive mai bune. De asemenea, pot fi observate semicercuri regulate, indicând prezența unor acoperiri uniforme și fără neregularități.

Pe baza graficelor Bode $|Z|$ (Fig. 3.11 (b)) au fost identificate valori mai mari ale impedanței pentru probele de Zy-4 acoperite cu Cr comparativ cu proba neacoperită. Cum valoarea în modul a impedanței $|Z|$ este direct proporțională cu rezistența oxidului, se poate concluziona că aceste probe prezintă o

rezistență mai mare la coroziune, aceste rezultate fiind în concordanță cu vitezele de coroziune mai mici pentru probele acoperite, obținute din metoda polarizării liniare.

Graficele din diagrama Bode Phase (Fig. 3.11. (b)) indică existența a două maxime ale unghiului de fază, una la frecvențe ridicate și alta la frecvențe mici. Au fost observate valori mai mari ale unghiului de fază pentru proba neacoperită, însă s-a constatat că la frecvențe mai mici curba tinde către zero, în timp ce pentru probele acoperite, după ce curbele ating un maxim, trendul este de a crește în continuare. Atât proba neacoperită, cât și probele acoperite prezintă valori ale unghiurilor de fază mai mici de 90° , ceea ce sugerează că acoperirile nu sunt total capacitive.

3.1.5.2 Variația potențialului de coroziune în circuit deschis

Măsurătorile de potențial au urmărit predicția comportării aliajului Zy-4 acoperit cu Cr metallic la coroziune generalizată.

În Fig. 3.12. este prezentată variația potențialului în circuit deschis pentru probele de Zy-4 acoperite cu crom, prin diferite metode fizice, înregistrându-se o evoluție stabilă a acestuia pentru toate probele testate.

Cu excepția probei de Zy-4 acoperită cu Cr prin TVA, care prezintă valori constante ale potențialului, încă de la începutul testului, cât și pe parcursul celor 7200 s de testare, celelalte probe înregistrează o stabilizare a potențialelor după aproximativ 600 s de la imersie. Stabilizarea mai târzie a acestora poate fi provocată de infiltrarea electrolitului prin acoperirile de Cr, care determină reacții la nivelul acestora. Totuși, stabilizarea valorilor potențialelor libere în circuit deschis după 600 s de la imersie confirmă faptul că pe suprafețele analizate s-a format un strat pasiv de oxid.

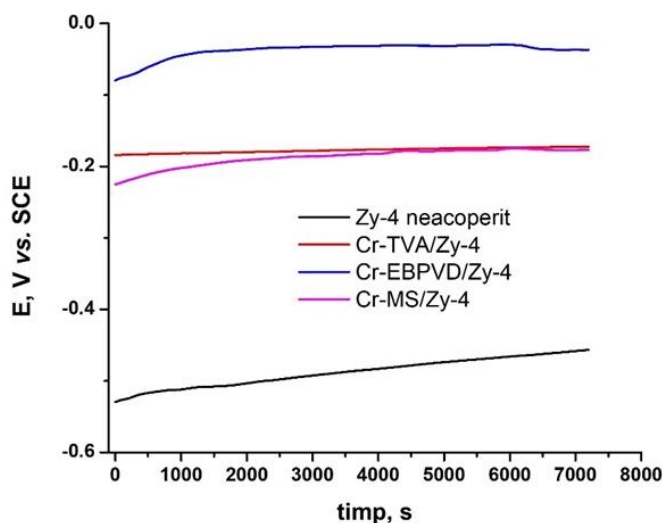


Fig. 3.12 Variația potențialului în circuit deschis pentru probe de Zy-4 acoperite cu Cr prin diferite metode fizice de depunere

De asemenea, se constată că nu există variații bruște de potențial, ceea ce ar putea indica eventuale ruperi, discontinuități ale filmului.

În tabelul 3.3. sunt cuprinse valorile inițiale și valorile stabilizate ale potențialului de coroziune pentru probele analizate.

Tabel 3.3. Valorile înregistrate ale potențialului de coroziune

Probă	Zy-4	Zy-4/Cr_TVA	Zy-4/Cr_MS	Zy-4/Cr_EBPVD
Ecorr inițial (mV)	-530	- 182	- 225	- 82
Ecorr stabilizat (mV)	-464	- 172	- 175	- 37

3.1.5.3 Polarizarea potențiodinamică liniară

Pentru a se evalua comportamentul la coroziune al probelor de Zy-4 acoperite cu Cr au fost analizate curbele potențiodinamice, prezentate în Fig. 3.13.

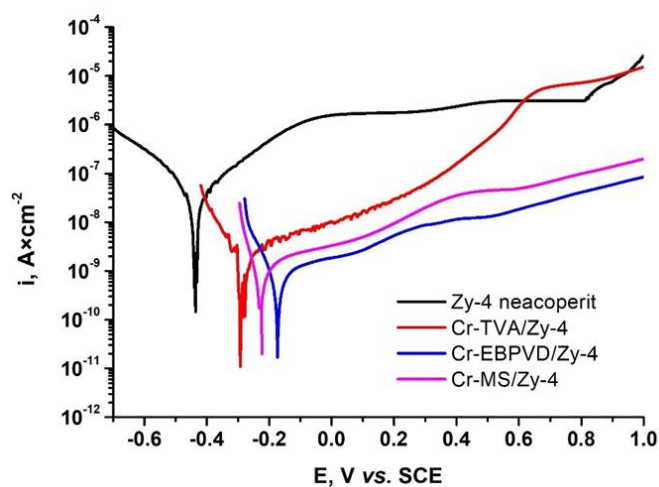


Fig. 3.13 Prezentarea comparativă a curbelor de polarizare potențiodinamică pentru probele de Zy-4 neacoperit și acoperit

Din alura curbelor prezentate mai sus se observă tendința termodinamică de coroziune mai pronunțată a probei neacoperite (E_{corr} mai electronegativ și curenți de coroziune mai mari), față de celelalte probe.

Pentru a calcula parametrii cinetici de coroziune obținuți din aceste curbe de polarizare, prezentate în Fig. 3.14, s-au folosit două metode: cea a extrapolării pantelor Tafel și cea a rezistenței la coroziune. Valorile obținute pentru densitatea de curent de coroziune (i_{cor}), potențialul de coroziune (E_{cor}), indicele gravimetric (K_g), indicele de penetrare (P), precum și rezistența la polarizare (R_p), coeficientul de porozitate (P) și eficiența de protecție a acoperirii (E) sunt redată în tabelul 3.4.

Tabel 3.4. Parametrii electrochimici aferenți probelor de Zy-4 și Zy-4 acoperite cu un strat de crom

Proba	Metoda pantelor Tafel				Metoda rezistenței la polarizare		E, %	P (%)
	E _{cor} , mV	i _{cor} , nA×cm ⁻²	K _g , μg×m ⁻² h ⁻¹	P, nm/an ⁻¹	R _p , MΩ	i _{cor} , nA×cm ⁻²		
Zy-4	-436	190	3270	4360	0,26	179	-	-
Zy-4/Cr_TVA	-283	1,192	20,47	27,32	7,7	2,27	99,38	1,79×10 ⁻³
Zy-4/Cr_EB-PVD	-167	0,586	10,08	13,45	48,1	0,543	99,69	3,11×10 ⁻⁵
Zy-4/Cr_MS	-232	0,797	13,71	18,3	31,2	0,787	99,58	1,66×10 ⁻⁴

Coeficientul de porozitate și eficiența de protecție sunt doi factori importanți în evaluarea integrității unui film. Un coeficient de porozitate mare, implică o densitate mare de defecte pe suprafața materialului testat [1].

Valorile i_{cor} ale probelor neacoperite și acoperite urmează ordinea: Cr_EBPVD << Cr_TVA < Cr_MS < Zy-4. Ceea ce este în acord cu ordinea valorilor impedanțelor înregistrate la valori scăzute ale frecvenței, după cum s-a arătat în Fig. 3.11.b). I_{cor} determinat pentru proba de Zy-4 neacoperită este cu două ordine de mărime mai mare față de probele de Zy-4 acoperite cu Cr prin cele trei metode fizice de depunere. Întrucât i_{cor} este direct proporțional cu viteza de coroziune uniformă a substratului, se poate deduce că viteza de coroziune a probei de Zy-4/Cr_EBPVD este mai mică decât a celorlalte probe testate [7], [8].

3.2 Caracterizarea morfologică și structurală a filmelor de Cr post-autoclavizare. Evaluarea comportării la coroziune prin teste de lungă durată

În acest capitol sunt prezentate rezultatele testării la coroziune a aliajului Zy-4 acoperit cu Cr după 504 h, 1512 h și respectiv, 3024 h de expunere în mediu specific de circuit primar al unui reactor nuclear CANDU (apă demineralizată cu adaos de LiOH, pH = 10,5; T = 310 ° și p = 10 MPa). Obiectivele acestui capitol îl reprezintă analiza mecanismului de coroziune a acoperirilor de crom și evaluarea performanțelor acestora pe termen lung.

3.2.1 Analiza metalografică

Fig. 3.14. prezintă hidruri reprezentative din microstructura probelor analizate, precum și evoluția densității acestora cu timpul de autoclavizare. Se poate observa precipitarea de hidruri aciculare cu o distribuție relativ uniformă într-o dispunere circumferențială.

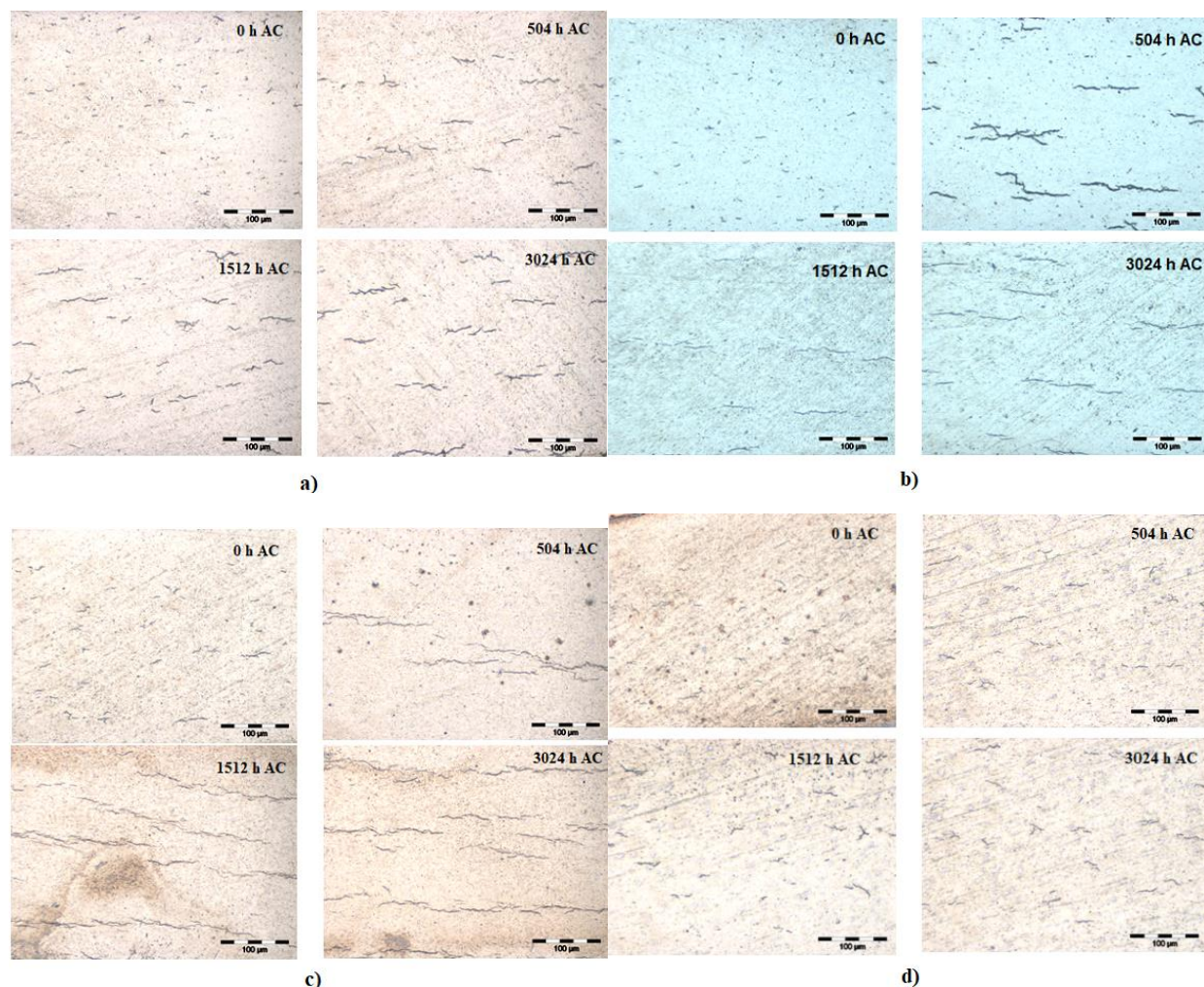


Fig. 3.14 Hidruri reprezentative și evoluția densității hidrurilor cu timpul de autoclavizare: a) Zy-4 neacoperit; b) Zy-4 acoperite cu Cr prin TVA; c) probe de Zy-4 acoperite cu Cr prin EBPVD; d) probe de Zy-4 acoperite cu Cr prin MS

Cu excepția probelor acoperite cu Cr prin metoda MS, o dată cu creșterea timpului de autoclavizare s-a observat o aliniere a hidrurilor, determinată de interacțiunile hidrură – hidrură sau de interacțiunile hidrogen – hidrură (creștere anizotropă), având ca efect gruparea hidrurilor de zirconiu sub formă de ciorchine [9].

Aspectele suprafețelor probelor de aliaj Zy-4 acoperite cu crom și autoclavizate diferite perioade de timp au fost realizate la microscopul optic și sunt redată prin micrografiile din Fig. 3.15.

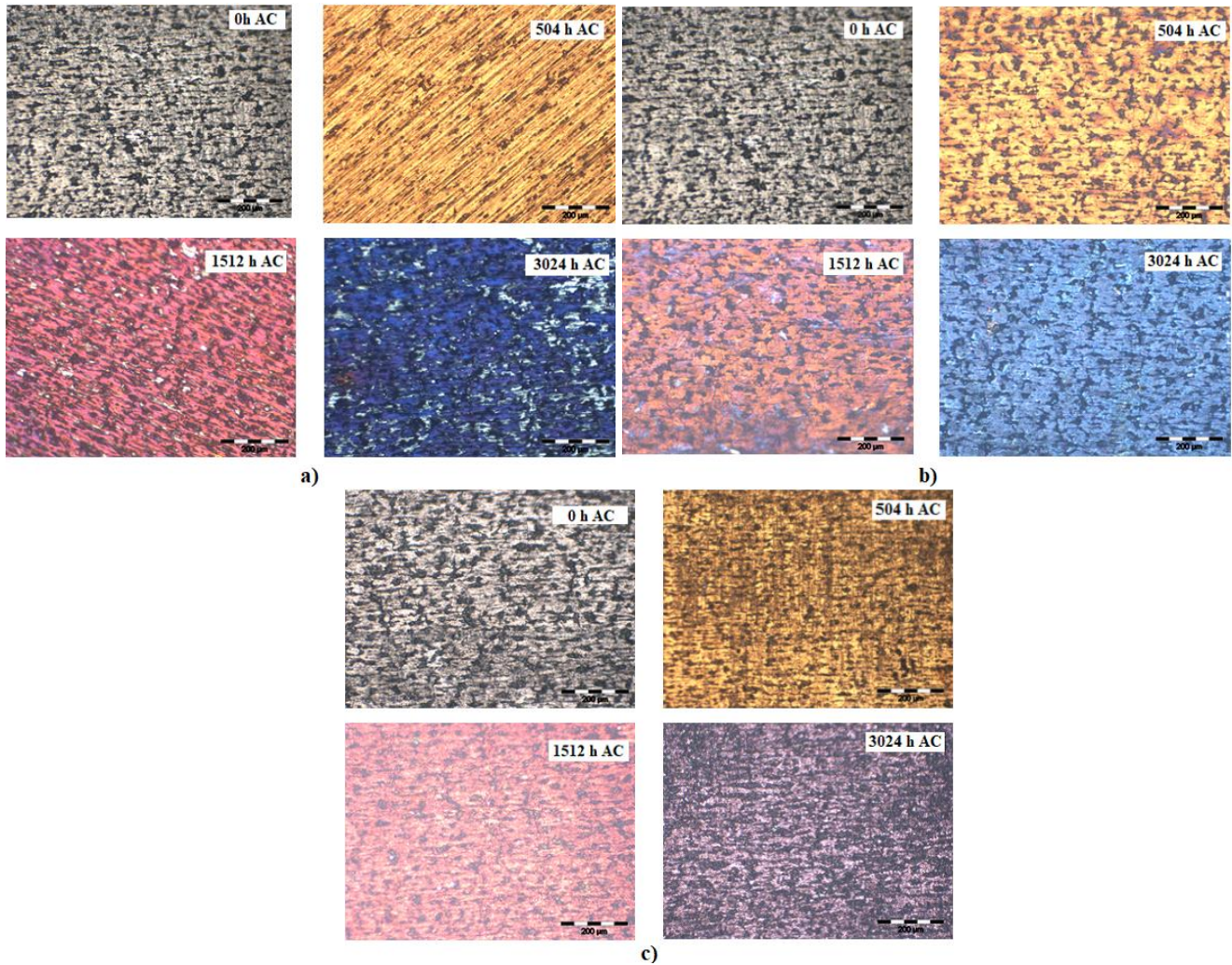


Fig. 3.15 Morfologiile de suprafață pentru probe de: a) Zy-4/Cr_TVA; b) Zy-4/Cr_EBPVD; c) Zy-4/Cr_MS, expuse la diferiți timpi de autoclavizare

Pentru toate cele trei tipuri de acoperiri realizate au fost identificate modificări în colorația acestora o dată cu creșterea duratei de autoclavizare. Se observă că se păstrează aproximativ aceeași culoare, cu nuanțe ușor diferite de auriu/mov/albastru, pentru probele autoclavizate aceeași perioadă, chiar dacă acoperirea a fost realizată prin metode diferite. Culoarea aurie indică o grosime mai mică de 100 nm a stratului de Cr_2O_3 , iar schimbarea către mov/albastru este dată de creșterea grosimii stratului de oxid de crom (de ordinul a sute de nanometri) [10].

Încercarea de microduritate Vickers (MHV0.1) a fost realizată la sarcina de 0,1 Kgf (100 gf) în secțiune transversală. Deoarece au fost observate mici diferențe între microduritatea la interfața substrat/acoperire și mijlocul probei, au fost realizate câte 10 amprente pentru fiecare probă, câte 5 pentru fiecare dintre zonele amintite. În graficul din Fig. 3.16. sunt reprezentate valorile medii ale măsurătorilor realizate pe probele studiate.

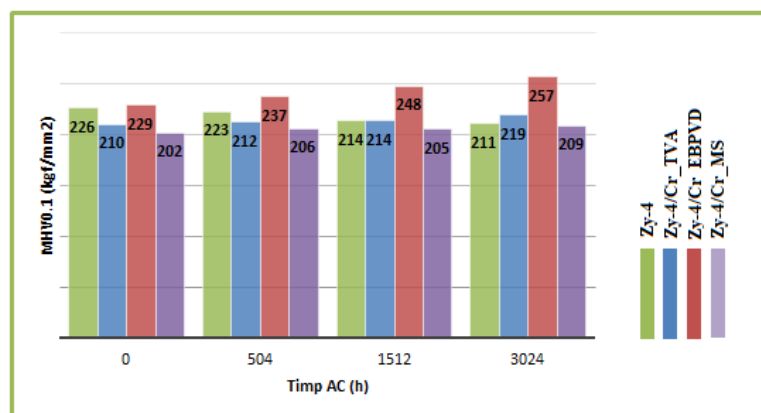


Fig. 3.16 Variația microdureții Vickers pe probe de Zy-4 și Zy-4+Cr, autoclavizate diferite perioade de timp

Urmărind graficul de mai sus se observă că față de proba Zy-4 neacoperită, probele de Zy-4 acoperite prezintă o tendință de creștere ușoară a valorii microdureții o dată cu creșterea duratei de autoclavizare. Acest fenomen poate indica o tendință de durificare în timp a materialului, din cauza condițiilor de lucru (temperatură, presiune, chimia mediului de testare) sau ca urmare a formării hidruților de zirconiu, care pot induce un efect de durificare a materialului.

3.2.2 Analiza gravimetrică a aliajului Zy-4 acoperit cu Cr, testat în condiții de circuit primar

Creșterile în greutate înregistrate pentru probelor de Zy-4 neacoperit și acoperit prin cele trei metode fizice de depunere sunt prezentate în tabelul 3.5. Conform datelor cuprinse în acest tabel, în urma testelor de coroziune generalizată toate probele acoperite au prezentat creșteri în greutate mai mici față de aliajul Zy-4 neacoperit, iar probele de Zy-4/Cr_TVA au prezentat cea mai mică creștere în greutate. Nu au existat variații notabile în greutate pe parcursul procesului de autoclavizare, cea mai bună stabilitate fiind înregistrată în cazul probelor Zy-4/Cr_EBPVD, care pentru ultimii doi timpi de autoclavizare a înregistrat creșteri neglijabile în greutate.

De asemenea, măsurătorile variației masice se corelează cu măsurătorile SEM ale grosimilor de strat pentru probele analizate.

Tabel 3.5. Variația medie în greutate a probelor autoclavizate în soluție de LiOH, la 310 °C și 10 MPa

Probă	Variația medie în greutate (mg x dm ⁻²)	Timp de testare (h)					
		504	1008	1512	2016	2520	3024
Zy-4		10,31	11,03	14,36	16,39	16,46	17,75
Zy-4/Cr_TVA		3,75	4,25	4,45	4,65	4,9	5,1
Zy-4/Cr_EB-PVD		4,52	4,98	5,26	6,06	6,11	6,11
Zy-4/Cr_MS		4,02	4,53	4,71	5,05	5,13	5,56

În figura 3.17 sunt prezentate cineticile de coroziune pentru probele testate, reprezentate prin câștigul masic funcție de timpul de expunere.

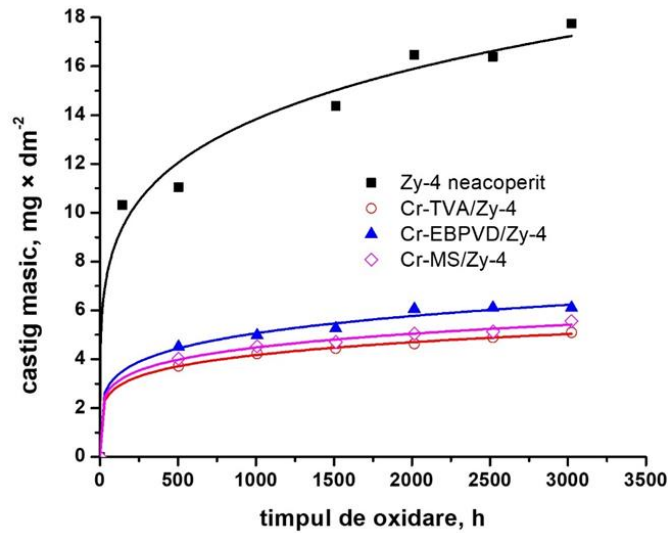


Fig. 3.17 Cinetica de coroziune a probelor din aliaj de Zy-4 acoperit și neacoperit, testate în soluție de LiOH la 310 °C și 10 MPa

Cinetica de coroziune, atât pentru probele neacoperite, cât și pentru cele acoperite, urmează aceeași lege de viteză, cubică, în acord cu datele prezentate și în alte studii de specialitate [11], [12], [13], [14], [15], [16], [17], [18]. Procesul de coroziune este descris de o lege de tip putere, de forma:

$$\Delta W = k_p * t^n,$$

unde, ΔW este câștigul masic (mg/dm^2), k_p constanta de viteză, t timpul de expunere (ore), iar n exponentul.

Valorile constantelor vitezelor de reacție, pentru fiecare caz, sunt prezentate în tabelul 3.6.

Tabel 3.6. Parametrii cinetici pentru probele testate

Probă	$\Delta W = k_p * t^n$		
	k_p	n	R^2
Zy-4	3,49	0,199	0,987
Zy-4/Cr_TVA	1,286	0,170	0,999
Zy-4/Cr_EB-PVD	1,919	0,143	0,996
Zy-4/Cr_MS	1,376	0,167	0,997

Pe baza datelor cuprinse în tabelul de mai sus se observă un factor de încredere foarte bun pentru toate fitările ($R^2 \sim 0,993 \div 0,999$). Parametrii cinetici k_p și n prezintă valori ușor diferite funcție de metoda de acoperire utilizată. Conform literaturii de specialitate [19], [11], [20], [15] [16] [17], [18], dacă exponentul n este aproape de 0,3 procesul de coroziune este descris de o lege cubică, dacă n este aproape de 0,5 legea este parabolică, iar dacă n este aproape de 1 legea este liniară. Cum în cazul de față n este aproape de 0,3, valoare obținută și în alte studii [14], se consideră că cinetica de coroziune se desfășoară după o lege cubică.

A fost observat faptul că vitezele de coroziune scad o dată cu creșterea stratului de oxid, astfel se poate afirma că transportul speciilor oxidante prin stratul de oxid controlează viteza de coroziune. În cazul de față poate fi apreciat rolul stratului metalic de crom depus în sensul încetinirii vitezei de coroziune, dovedit printr-un câștig masic mai mic comparativ cu aliajul Zy-4 neacoperit, precum și o stabilizare a câștigului masic după aproximativ 2000 h testare la coroziune.

3.2.3 Determinarea morfologiei suprafeței și compoziția elementală utilizând analizele SEM și EDS

Figura 3.18. ilustrează morfologia suprafeței probelor de Zy-4 acoperite cu Cr prin cele trei metode fizice de depunere și autoclavizate diferite perioade de timp.

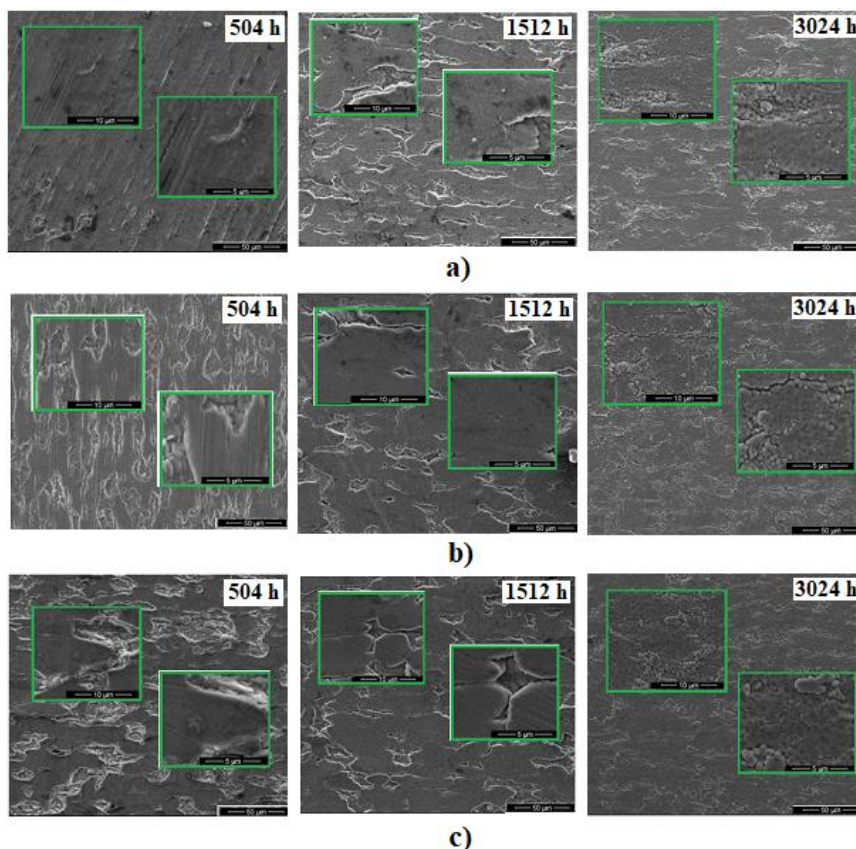


Fig. 3.18 Micrografiile SEM ilustrând morfologia suprafeței pentru probe de: a) Zy-4/Cr_TVA; b) Zy-4/Cr_EBPVD; c) Zy-4/Cr_MS, expuse la diferiți timpi de autoclavizare

Urmărind morfologiile cuprinse în figura de mai sus se observă că acoperirile își păstrează aderența și caracteristicile morfologice inițiale, pe durata procesului de expunere în autoclavă. Nu au fost identificate zone care să evidențieze delaminări ale stratului, pierderea integrității acestuia sau zone susceptibile la forme localizate de coroziune.

Distribuția elementală realizată pe suprafața probelor este prezentată în cele ce urmează, realizându-se o expunere a spectrelor EDS și a concentrațiile pentru elementele de interes: crom, zirconiu și oxigen.

Setul I - Probe de Zy-4/Cr_TVA

Pentru cazul probelor de Zy-4 acoperite cu Cr prin metoda TVA s-a urmărit variația concentrației cromului pe parcursul duratei de autoclavizare, Fig. 3.19.

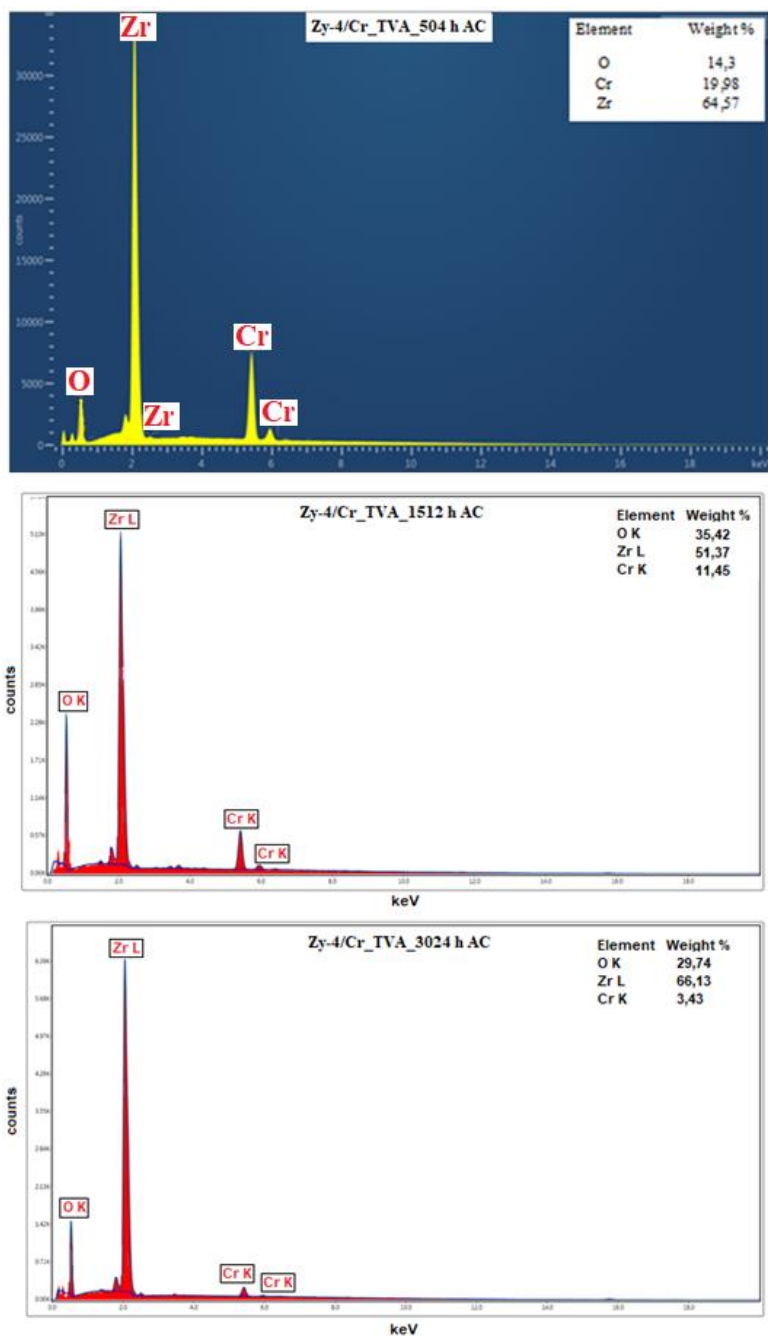


Fig. 3.19 Spectre EDS aferente pentru probe de Zy-4 acoperite cu Cr prin metoda TVA și autoclavizate diferite perioade de timp

După 504 h de autoclavizare a fost observată o descreștere a concentrației de Cr de aproximativ 5 ori, față de proba as-coated. Trendul descendent al concentrației cromului a continuat, ajungând la o valoare de 11,45 % Cr după 1512 h autoclavizare, respectiv 3,43 % Cr la încheierea procesului de autoclavizare, de 3024 h. Similar concentrației cromului și în cazul oxigenului și zirconiului au fost observate variații foarte mari după primele 504 h de autoclavizare, concentrația oxigenului crescând de ~ 12 ori față de valoarea inițială (după acoperire și înainte de autoclavizare), iar cea a zirconiului atingând valoarea de ~65 % Zr. După următorul ciclu de autoclavizare (1512 h) au fost observate o ușoară creștere

a concentrației de oxigen și o descreștere a concentrației de Zr, în timp ce după 3024 h de autoclavizare s-a identificat procesul invers.

Setul II - Probe de Zy-4/Cr_EBPVD

Rezultatele analizei EDS pentru probe de Zy-4 acoperite cu Cr prin metoda EBPVD și autoclavizate diferite perioade, cuprinse în Fig. 3.20, prezintă o evoluție diferită în concentrația elementelor Cr, Zr și O, față de cazul probelor acoperite prin metoda TVA.

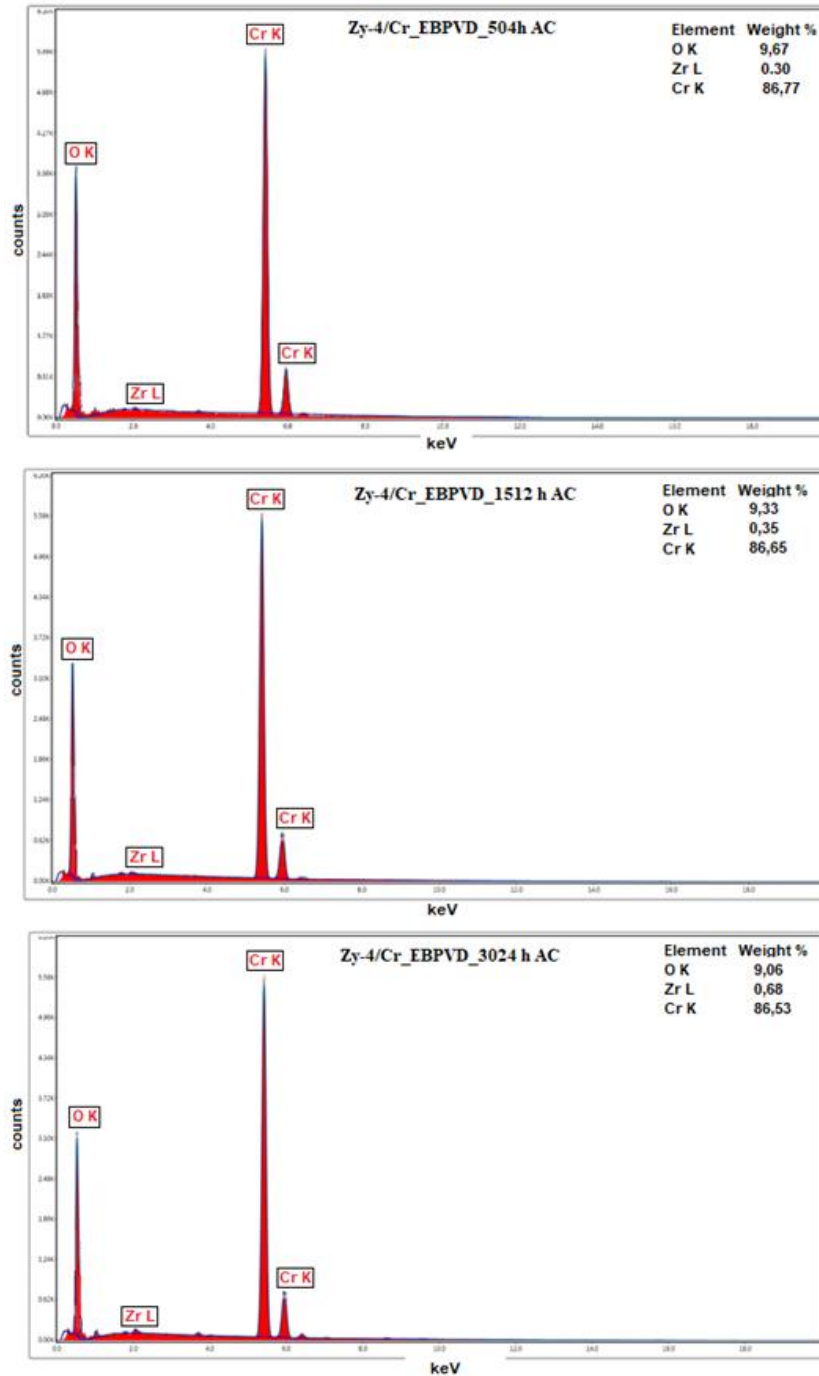


Fig. 3.20 Spectre EDS aferente pentru probe de Zy-4 acoperite cu Cr prin metoda EBPVD și autoclavizate diferite perioade de timp

Și în acest caz, după primul ciclu de autoclavizare (504 h) sunt înregistrate cele mai mari variații în concentrația elementelor de interes: concentrația oxigenului a crescut de ~ 2,5 ori față de valoarea inițială, cea a cromului a scăzut cu 10 procente, iar zirconiumul a atins valoare de 0,3 % Zr. Însă, pe parcursul procesului de autoclavizare au fost înregistrate variații minore în concentrația elementelor. Astfel, se poate considera că acest film a prezentat o stabilitate mai bună în condițiile respective de testare.

Setul III - Probe de Zy-4/Cr_MS

Investigarea distribuției elementale realizată pe probele de Zy-4 acoperite cu Cr prin metoda MS a fost realizată prin metoda EDS, iar în Fig. 3.21. sunt cuprinse spectrele înregistrate.

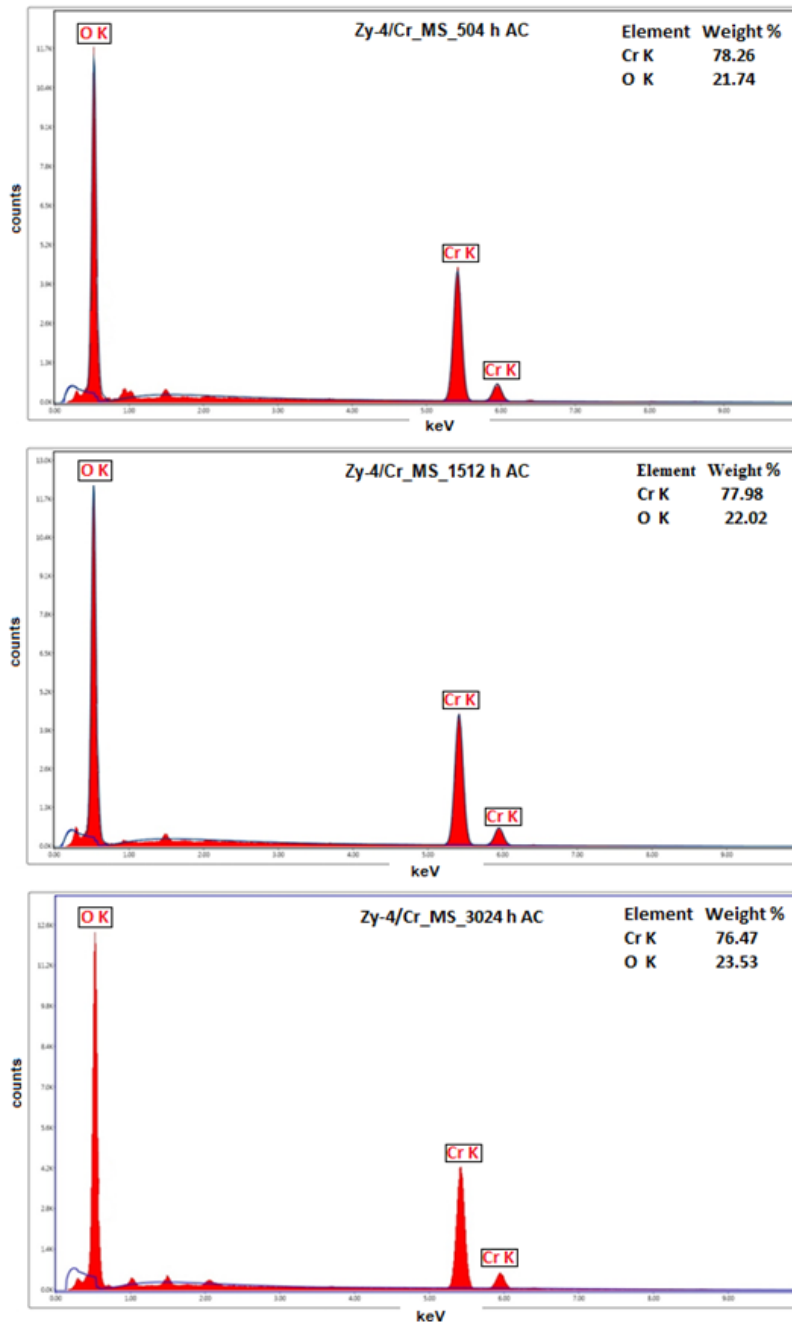


Fig. 3.21 Spectre EDS aferente pentru probe de Zy-4 acoperite cu Cr prin metoda MS și autoclavizate diferite perioade de timp

Urmărind spectrele de mai sus, au fost observate și în acest caz variații minore în concentrațiile elementelor de interes. De notat în acest caz, ca și în cazul acoperirii realizată prin metoda TVA, prezența oxigenului într-o concentrație mărită, de aproximativ 20 %.

Pentru o mai bună observare a evoluției concentrației de Cr pe parcursul procesului de autoclavizare, funcție de metoda de depunere folosită, a fost realizată reprezentarea acestuia sub forma graficului din Fig. 3.22.

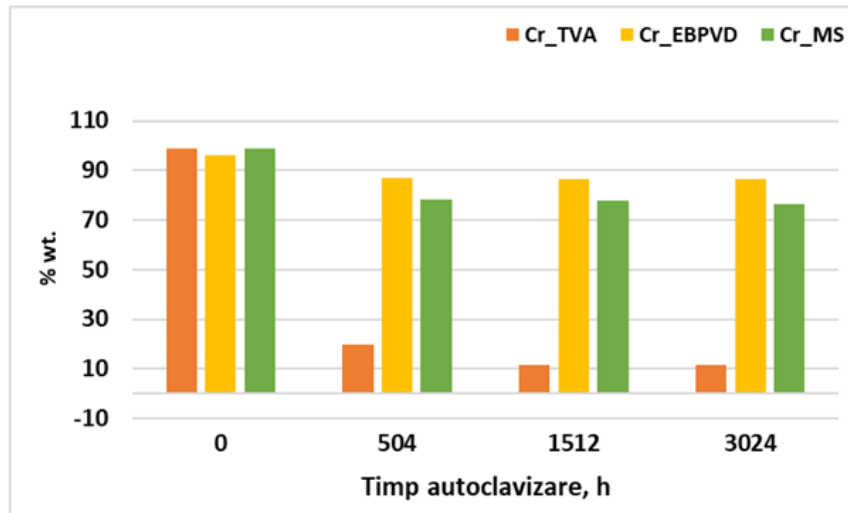


Fig. 3.22 Evoluția concentrației de Cr pe durata procesului de autoclavizare, funcție de metoda de depunere aplicată

Conform graficului de mai sus, se poate observa că, deși înaintea autoclavizării, toate cele trei tipuri de probe, prezintă concentrații de Cr foarte apropiate, pe parcursul procesului de autoclavizare evoluția acestuia se diferențiază funcție de metoda de depunere aplicată în realizarea acoperirii de Cr. În acest sens, este notabilă scăderea Cr în cazul probei Zy-4/Cr_TVA de aproximativ 5 ori după primul ciclu de autoclavizare. Probele Zy-4/Cr_EBPVD și Zy-4/Cr_MS prezintă o evoluție a Cr cu variații minore în concentrația acestuia, cea mai bună stabilitate a Cr fiind înregistrată în cazul probelor Zy-4/Cr_EBPVD.

3.2.3.1 Analizele SEM-EDS în secțiune transversală

Evaluarea integrității și măsurarea grosimii stratului exterior au fost realizate pentru probele de Zy-4 acoperite cu Cr și autoclavizate diferite perioade de timp, imaginile SEM în secțiune transversală, reprezentative pentru probele testate, fiind prezentate în Fig. 3.23.

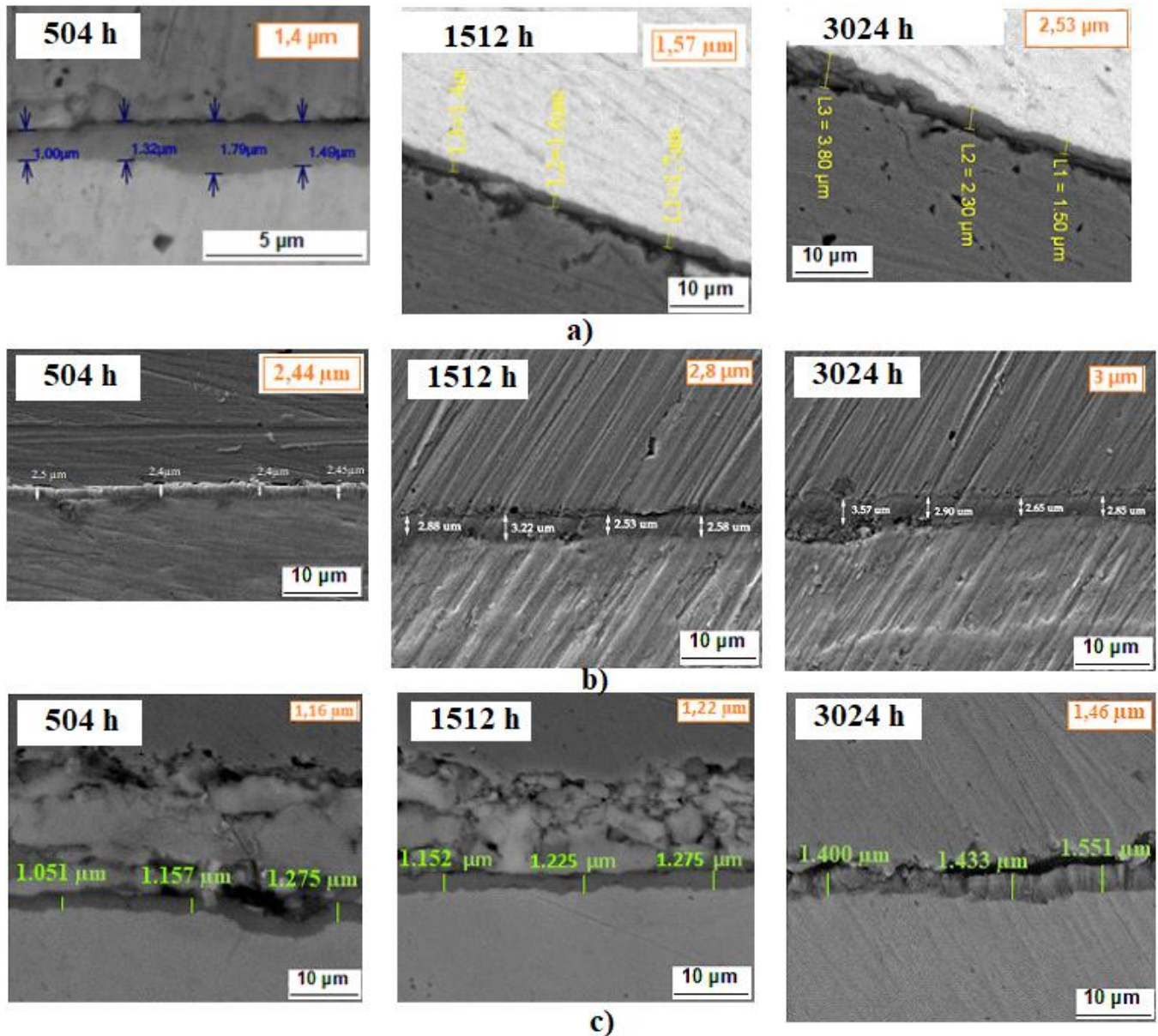


Fig. 3.23 Micrografiile SEM în secțiune transversală pentru probele de: a) Zy-4/Cr_TVA; b) Zy-4/Cr_EBPVD; c) Zy-4/Cr_MS, expuse la diferiți timpi de autoclavizare

După cum se poate observa din micrografiile de mai sus, toate acoperirile și-au păstrat integritatea până la finalul procesului de autoclavizare. Aceste rezultate sunt în bună corelație cu rezultatele electrochimice, observându-se menținerea performanțelor anticorozive în mediul de testare ales, inclusiv după 3024 h. Rezultatele măsurătorilor SEM ale grosimilor de strat sunt în bună corelație cu rezultatele măsurătorilor gravimetrice, ambele demonstrând o creștere a grosimii stratului cu timpul de autoclavizare.

În cele ce urmează sunt prezentate rezultatele analizelor EDS line scan pentru probele de Zy-4 acoperite cu Cr și autoclavizate diverse perioade de timp.

Setul I - Probe de Zy-4/Cr_TVA

Rezultatele analizei EDS line scan pentru probele de Zy-4 acoperite cu Cr prin metoda TVA sunt prezentate în Fig. 3.24. Pe baza acestora se poate observa o descreștere accelerată a cromului, la finalul procesului de autoclavizare regăsindu-se la o valoare minimă, sub valoarea oxigenului. După primele două cicluri de autoclavizare cromul este identificat în concentrație mai mare, față de O și Zr.

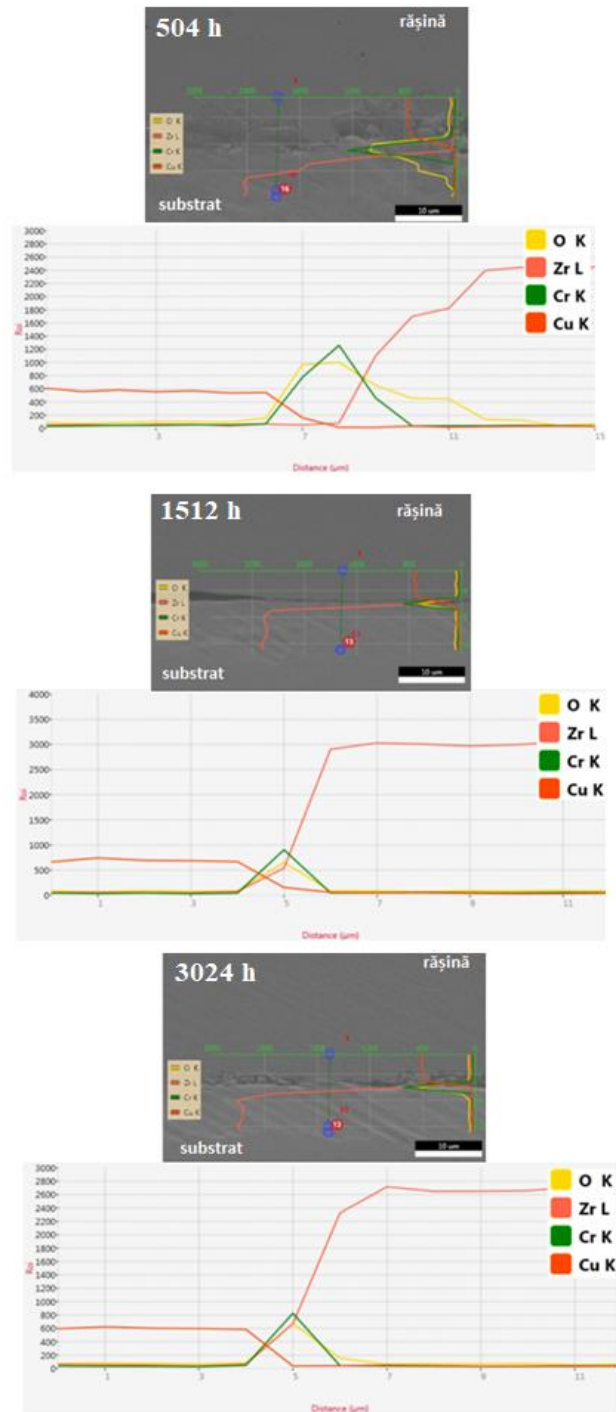


Fig. 3.24 Analiza EDS line scan a stratului de Cr depus pe substrat de Zy-4 prin metoda TVA, după diferiți timpi de autoclavizare

Setul II - Probe de Zy-4/Cr_EBPVD

În cazul probelor acoperite prin metoda EBPVD, rezultatele evidențiază faptul că nu există variații considerabile ale elementelor de interes, Cr, O și Zr, în zona corespunzătoare stratului, Fig. 3.25. Se observă că pentru toți cei trei timpi de autoclavizare se păstrează același raport al elementelor, cromul regăsindu-se în concentrația cea mai mare. Oxigenul prezintă un trend ușor descendent, iar zirconiu se găsește în concentrație foarte scăzută în zona de mijloc a stratului, crescând ușor către interfața cu substratul, respectiv spre exteriorul acoperirii dinspre partea opusă substratului. Aceste rezultate sunt în acord cu cele obținute în urma investigării suprafeței prin analiza EDS.

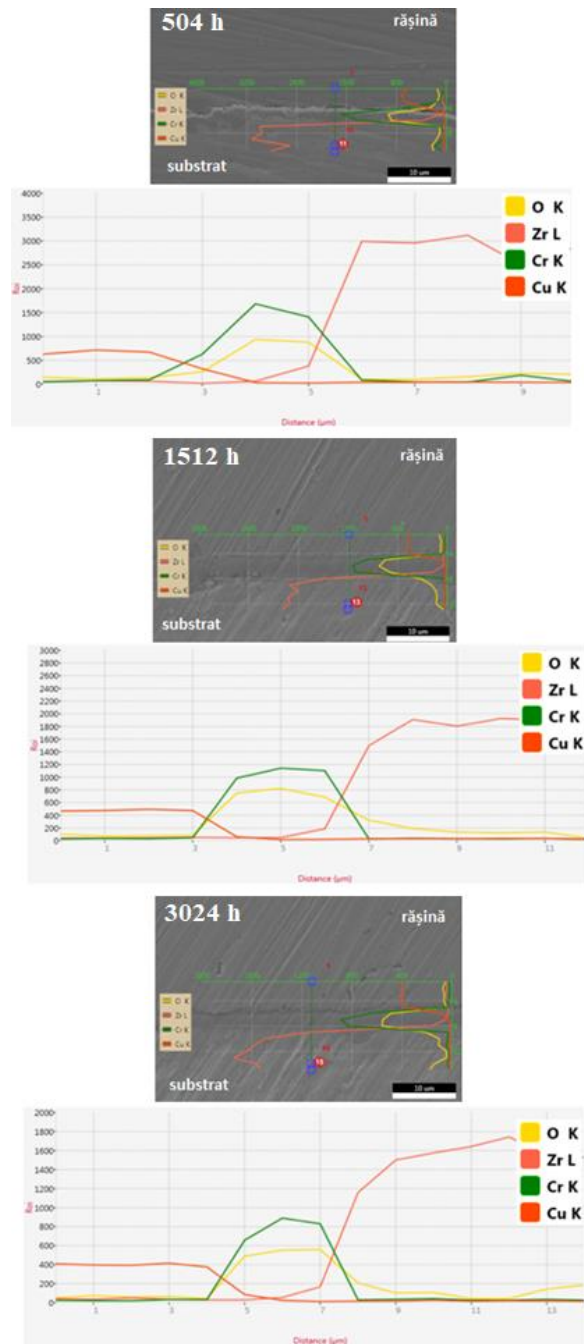


Fig. 3.25 Analiza EDS line scan a stratului de Cr depus pe substrat de Zy-4 prin metoda EBPVD, după diferiți timpi de autoclavizare

Setul III - Probe de Zy-4/Cr_MS

Variația elementelor de interes în cross-section a fost investigată pe probele de Zy-4 acoperite cu Cr prin metoda MS, iar rezultatele sunt redată în Fig. 3.26.

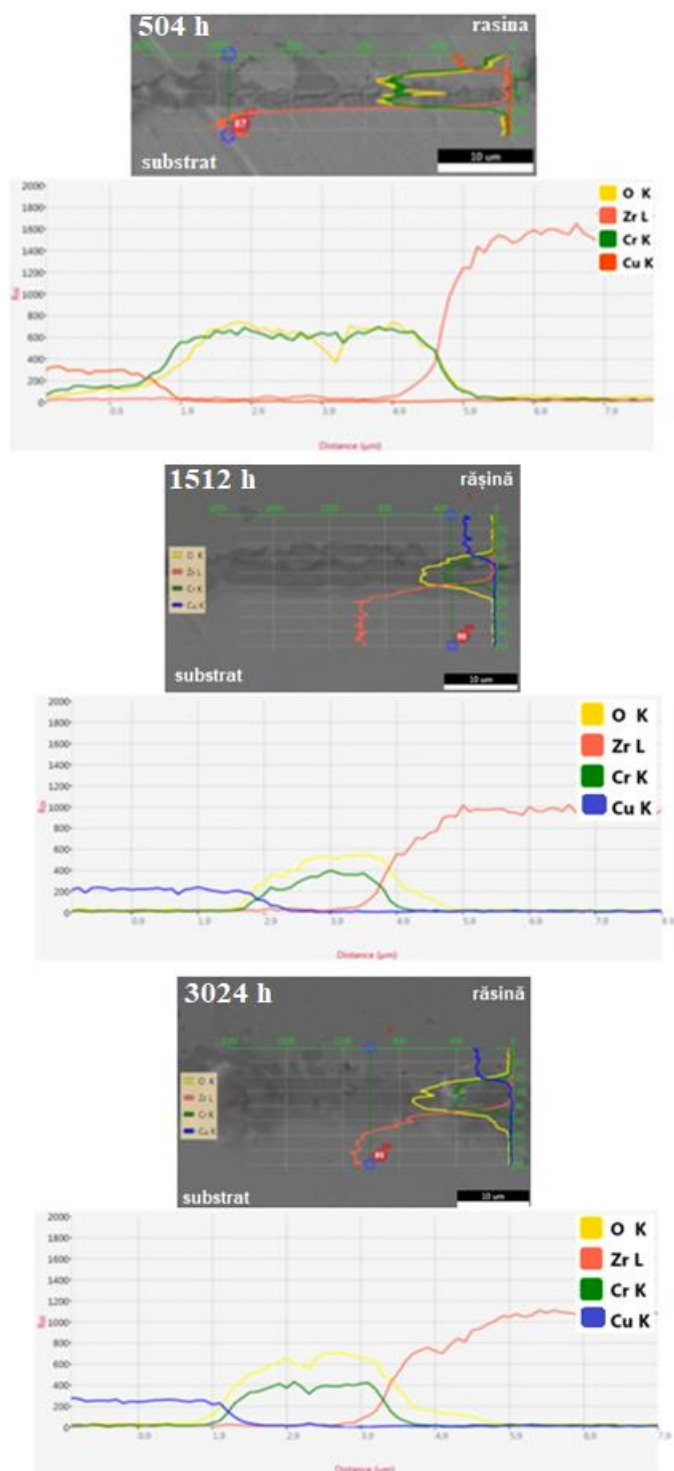


Fig. 3.26 Analiza EDS line scan a stratului de Cr depus pe substrat de Zy-4 prin metoda MS, după diferiți timpi de autoclavizare

Urmărind spectrele de mai sus se observă că după 504 h AC, în zona investigată aferentă acoperirii, cromul se regăsește în concentrație superioară oxigenului. În cazul ambelor elemente s-a observat lipsa de fluctuații în concentrațiile înregistrate. Pentru următoarele perioade de testare s-a identificat schimbarea raportului de concentrații înregistrate, în favoarea creșterii concentrației de oxigen față de cea a cromului, odată cu creșterea perioadei de autoclavizare, ceea ce indică accelerarea procesului de oxidare de la interfața acoperire - mediu, în condițiile de testare date.

3.2.4 Investigarea filmelor de Cr prin metoda difracției de raze X

Setul I - Probe de Zy-4/Cr_TVA

În Fig. 3.27. sunt ilustrate tiparele de difracție obținute pentru probele de Zy-4 acoperite cu un strat de crom prin metoda TVA.

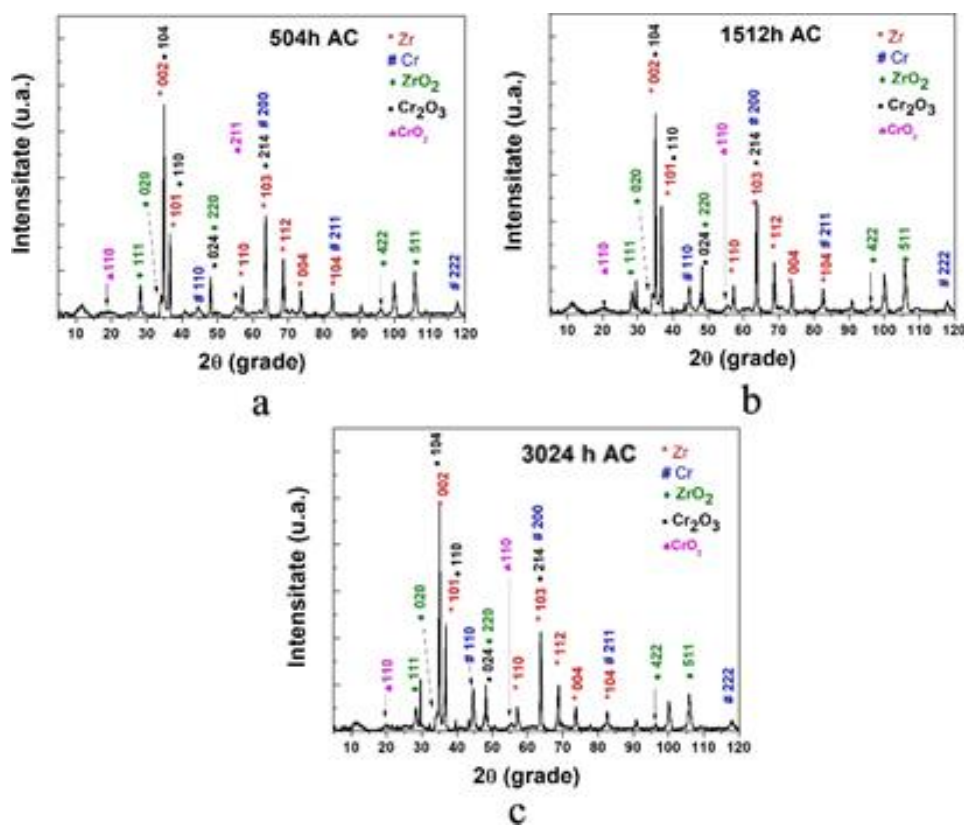


Fig. 3.27 Difractogramele probelor de Zy-4 acoperite cu Cr prin metoda TVA și autoclavizate diferite perioade de timp

Comparativ cu tiparele de difracție rezultate prin investigarea esantioanelor de Zy-4 neacoperite [14], se poate observa prezența unui maxim adițional în jurul valorii de 44.8°. Acest maxim a fost identificat prin compararea maximelor de difracție cu fișele de structură corespunzătoare din baza de date Crystal Open Database, precum și verificare în baza de date Pearson Crystal Database, ca aparținând unei faze metalice de Cr, grup spațial Im-3m (229), cu un aranjament de tip cub cu volum centrat în celula elementară și creștere preferențială a cristalitelor pe direcția (110), similară cu fișele de structură specifice. Odată cu creșterea timpului de autoclavizare se observă reducerea intensității semnalelor

caracteristice cromului și zirconului, în timp ce pentru oxidul de zirconiu este înregistrată o intensificare a semnalului corespunzător.

Setul II - Probe de Zy-4/Cr_EBPVD

Difractogramele realizate pe probele de Zy-4 acoperite cu un strat de Cr prin metoda EBPVD sunt prezentate în Fig. 3.28.

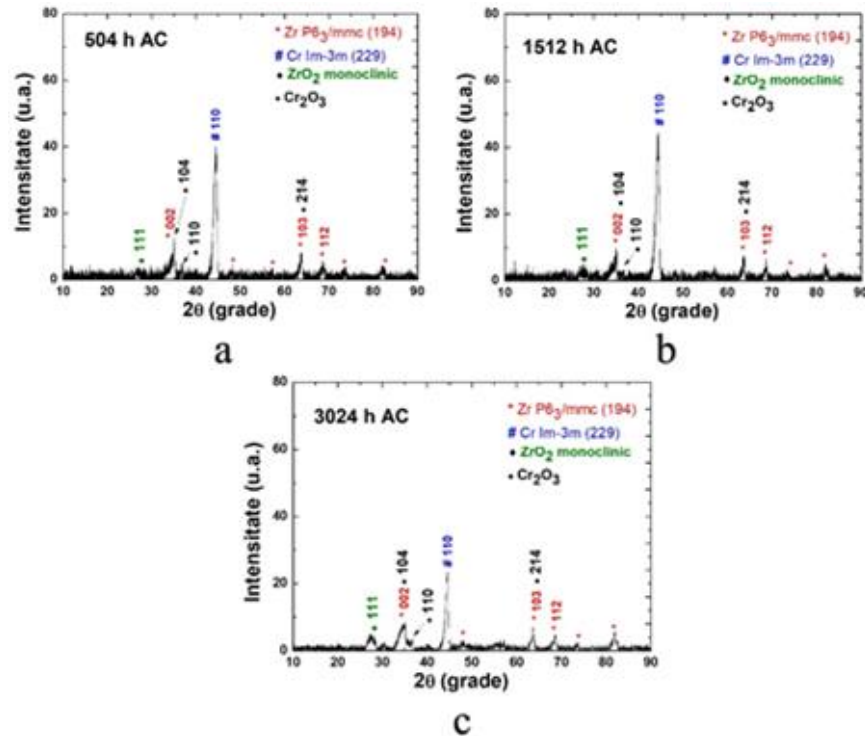


Fig. 3.28 Difractogramele probelor de Zy-4 acoperite cu Cr prin metoda EBPVD și autoclavizate diferite perioade de timp

Spre deosebire de probele acoperite prin TVA, acoperirile realizate prin EBPVD prezintă un grad înalt de cristalinitate a straturilor. De asemenea, în acest caz se observă intensitatea maximului specific cromului mai mare față de cea a zirconului. Acest grad înalt de cristalinitate obținut poate fi datorat fie datorită unui transfer stoichiometric al materialului de la sursă către substrat, însă cel mai probabil datorită unei grosimi mult mai ridicate a filmelor depuse prin EBPVD, față de cele realizate prin TVA.

Faza cristalină cea mai răspândită corespunde elementului principal al substratului, și anume Zr, grup spațial P6₃/mmc (194) cu un aranjament hexagonal al atomilor în rețeaua cristalină. Principalele plane hkl asociate cu faza zirconului sunt (101), (102), (110), (103), (004), (112), (104) și principala creștere cristalină preferențială după planul (102) cu picul centrat la 35°. Pentru a se evita încărcarea graficelor prezentate în Fig. 3.29., doar primele trei cele mai intense planuri de reflecție ale zirconului sunt prezentate. Stratul de Cr depus prin metoda EBPVD prezintă un grad ridicat de cristalinitate, evidențiat prin picul centrat la 44,5°. Acest pic este atribuit planului cristalin (110) a fazei metalice a cromului, grup spațial Im-3m cu o structură cristalină de tip cubic centrată. Picurile de difracție observate la 35°, 36,3° și 63,8° au fost atribuite oxidului de crom, Cr₂O₃, principalele plane hkl asociate fiind (104), (110) și (214). De asemenea, se consideră că unele dintre picurile de Cr₂O₃ sunt suprapuse cu cele ale Zr. Se observă că intensitatea acestui maxim specific Cr rămâne similară cu referința atât pentru 504 h, cât și pentru 1512 h, sugerând astfel o bună stabilitate a stratului în timp, în condițiile date, o

descreștere fiind observată la 3024 h. Aceste observații sunt în bună corelație cu rezultatele obținute în urma investigațiilor SEM/EDS, unde de asemenea s-a observat o stabilitate a stratului pe parcursul celor 3024 h de autoclavizare.

În afara acestor picuri specifice variatelor planuri de reflecție specifice Zr și Cr, un alt pic poate fi observat la $\sim 28^\circ$. Corelarea acestui pic cu o fază cristalină a fost foarte dificilă din cauza lipsei altor orientări suplimentare specifice și din cauza intensității ridicate a picurilor corespunzătoare Zr și Cr. Însă comparând cu alte date similare prezentate în literatura de specialitate, a fost identificat acest pic corespunzător planului de reflecție (-111) al fazei monoclinice a ZrO_2 .

Setul III - Probe de Zy-4/Cr_MS

Ca și în cazul acoperirilor realizate prin celelalte două metode de depunere, și în acest caz pentru investigarea structurii cristaline s-a utilizat metoda difracției de raze X.

În Fig. 3.29. sunt prezentate difractogramele înregistrate pentru probele de Zy-4 acoperite cu Cr prin metoda EBPVD.

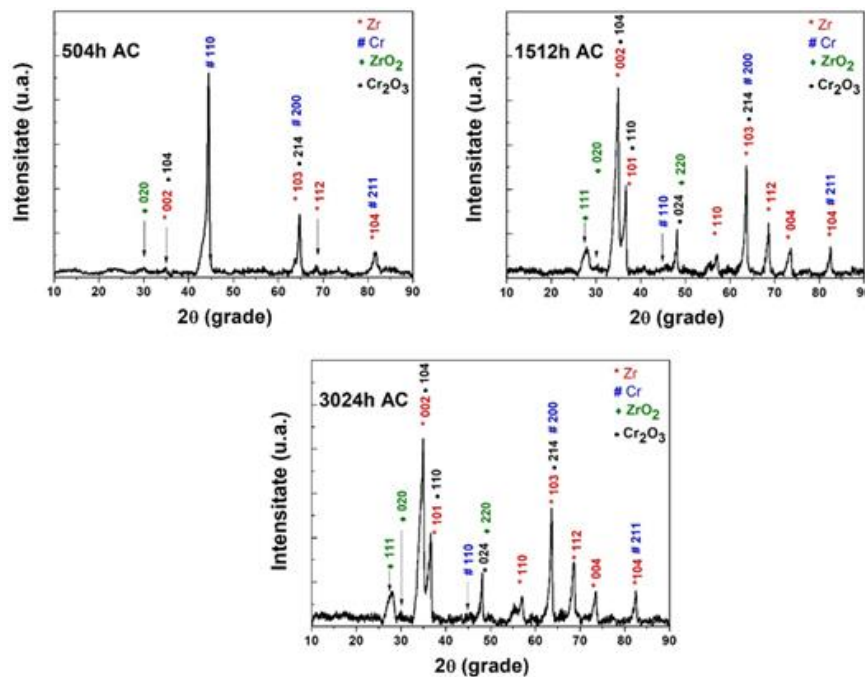


Fig. 3.29 Difractogramele probelor de Zy-4 acoperite cu Cr prin metoda MS și autoclavizate diferite perioade de timp

Natura policristalină a probelor este clar evidențiată prin abundența picurilor corespunzătoare unei structuri cristaline bifazice. Acestea corespund zirconiului hexagonal P63/mmc (194), respectiv fazei cristaline a oxidului de zirconiu monoclinic. Acesta din urmă fiind identificat și în cazul probelor de Zy-4 acoperite cu Cr prin metoda EBPVD. Față de setul II de probe, unde a fost observată creșterea picului corespunzător fazei cristaline a ZrO_2 odată cu creșterea duratei de autoclavizare, în acest caz nu este identificată această relație. S-a observat că intensitatea picului ZrO_2 este mai mare după 504 h AC în cazul acestor probe, comparativ cu probele analizate anterior, însă rămâne constantă pe parcursul procesului de autoclavizare.

3.2.5 Determinarea compoziției chimice a filmului prin analiza XPS

Spectrele XPS suprapuse ale elementelor de interes, Cr, Zr și O sunt prezentate în Fig. 3.30., iar în tabelul 3.7 sunt incluse concentrațiile relative ale elementelor. Analiza XPS post-autoclavizare a fost realizată doar pe probe de Zy-4/Cr_EBPVD.

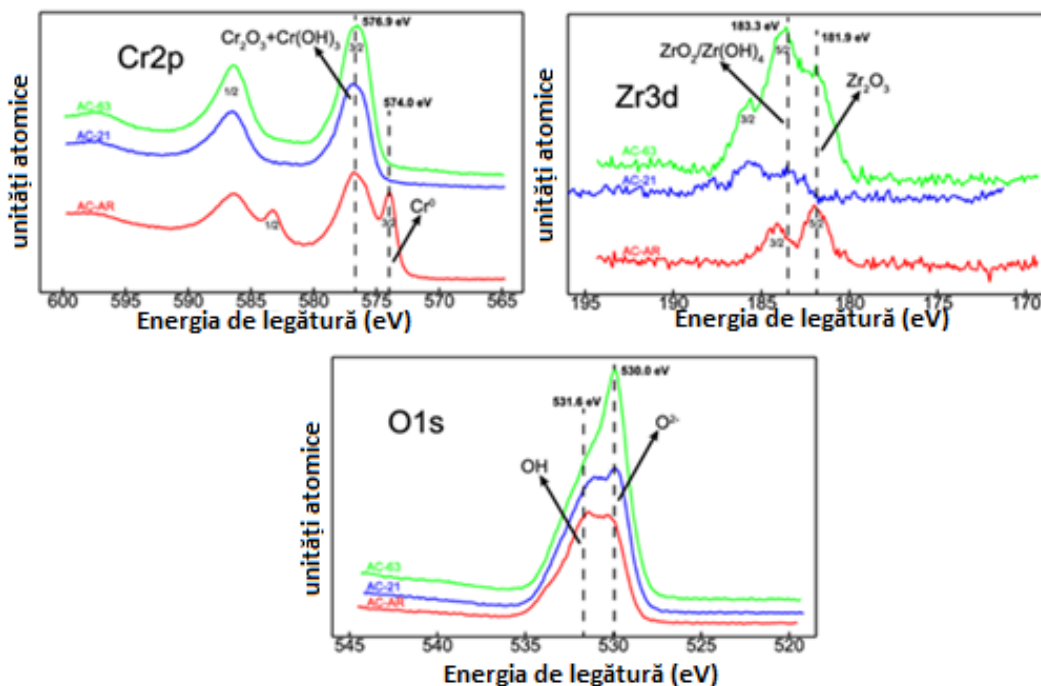


Fig. 3.30 Spectre suprapuse ale dubletelor Cr2p, Zr3d, respectiv liniei O1s, la diferiți timpi de autoclavizare

Tabel 3.7 Concentrațiile relative ale elementelor (% atomice)

Timp AC, h	C1s	N1s	O1s	Cr2p	Zr3d	O/Cr
0	44,0	3,7	36,1	16,0	0,2	2,3
504	46,6	3,5	40,1	9,7	0,1	4,1
1512	39,0	2,8	45,4	12,3	0,5	3,7

Urmărind Fig. 3.30 se observă un comportament chimic diferit al elementelor funcție de timpul de autoclavizare. Pentru a se stabili stare chimică a elementelor de interes, spectrele au fost deconvolute, realizându-se separarea stărilor chimice aferente fiecărui element.

Chimia cromului înainte de autoclavizare prezintă un amestec aproximativ egal de crom metalic și crom oxidat (Tabelul 3.8), sub forma Cr₂O₃ și Cr(OH)₃ (Fig. 3.31).

Tabel 3.8 Energiile de legătură, stările chimice asociate cromului și concentrațiile relative ale acestora

Timp AC, h	Energia de legătură [eV]	Starea chimică	Concentrația relativă a stărilor chimice [%]
0	574,0	Cr ^{metalic}	35,0
	575,7	Cr ₂ O ₃	33,6
	577,0	Cr(OH) ₃	31,4
504	575,9	Cr ₂ O ₃	56,4
	576,8	Cr(OH) ₃	43,6
1512	575,8	Cr ₂ O ₃	57,1
	576,8	Cr(OH) ₃	42,9

În urma procesului de autoclavizare, contribuția oxidică crește, iar cea metalică este eliminată complet (Fig. 3.31).

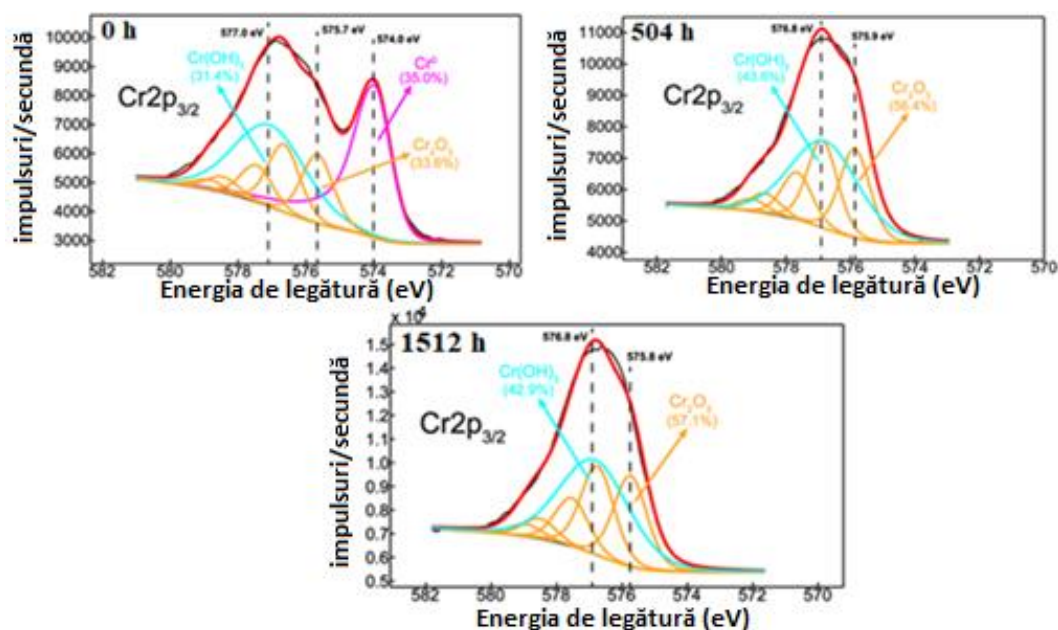


Fig. 3.31 Spectre XPS deconvolute ale liniei Cr2p3/2 pentru probe de Zy-4/Cr_EBPVD, la diferiți timpi de autoclavizare

3.2.6 Evaluarea susceptibilității la coroziune prin metode electrochimice

Metodele electrochimice aplicate au urmărit evaluarea performanțelor anticorozive și caracterul protector al acoperirilor de Cr realizate pe substrat de Zy-4, în condiții de temperatură și presiune ridicate. Desfășurarea experimentelor s-a realizat în condiții identice cu cele specificate în capitolul anterior, pentru fiecare investigație electrochimică în parte.

3.2.6.1 Determinarea caracteristicilor filmelor de oxizi formați după diferite perioade de autoclavizare (EIS)

Prin aplicarea metodei spectroscopiei de impedanță electrochimică s-a realizat o evaluare calitativă a proprietăților protectoare ale acoperirii de Cr, după testarea pentru diferiți timpi în condiții de temperatură și presiune ridicată, în soluție de LiOH.

Setul I - Probe de Zy-4/Cr_TVA

Diagramele Nyquist și Bode din Fig. 3.32. prezintă spectrele înregistrate în circuit deschis, după 10 minute de imersie în soluția de testare a probelor de Zy-4 acoperite cu Cr prin metoda TVA.

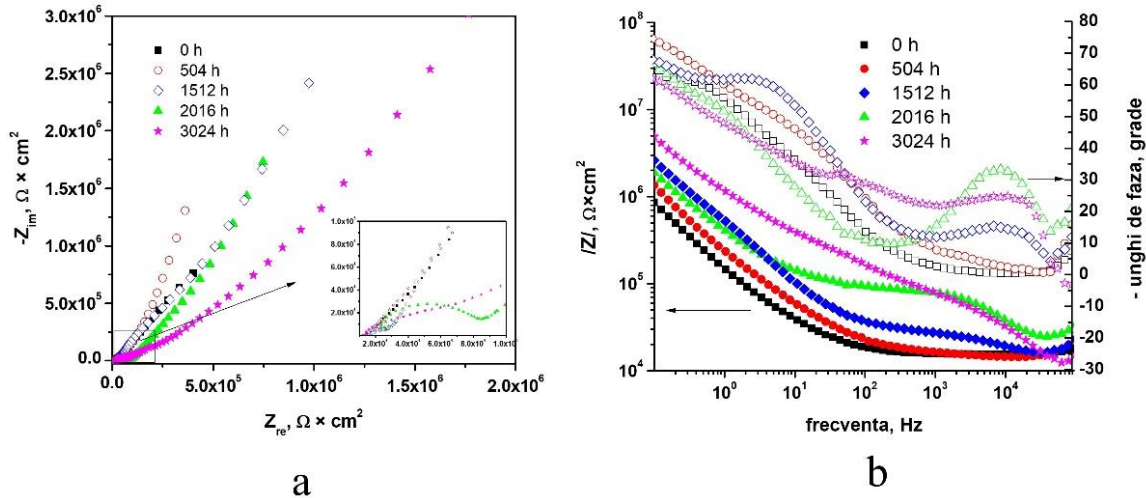


Fig. 3.32 Diagrame Nyquist (a) și Bode (b) pentru aliajul Zy-4 acoperit cu Cr prin metoda TVA, după diferite perioade de autoclavizare în soluție de LiOH la 310°C și 10 MPa

Urmărind diagramele Niquist (Fig. 3.31. a) se poate observa pentru proba neautoclavizată un singur semicerc capacitiv, în timp ce pentru probele autoclavizate apar două semicercuri capacitive, corespunzătoare celor două interfețe create. De asemenea, s-au determinat valori mai mari ale diametrelor semicercurilor capacitive pentru probele autoclavizate, față de proba martor.

Pe baza graficele Bode (Fig. 3.31. b) au fost identificate valori mai mari ale impedanței pentru probele de Zy-4 acoperite cu Cr și autoclavizate. Cum valoarea în modul a impedanței $|Z|$ este direct proporțională cu rezistența oxidului, se poate concluziona că aceste probe prezintă o rezistență mai mare la coroziune. Tot din diagrama Bode, se poate observa existența a două maxime ale unghiului de fază, una la frecvențe ridicate și alta la frecvențe mici.

În Fig. 3.33. este reprezentat circuitul echivalent utilizat pentru fitarea diagramelor EIS corespunzătoare suprafețelor probelor testate.

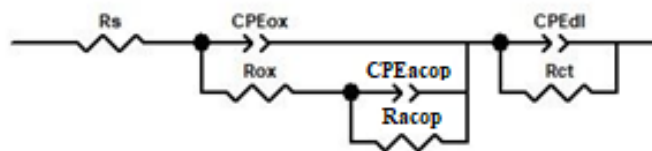


Fig. 3.33 Schema circuitului echivalent pentru probele de Zy-4 acoperite cu Cr prin metoda TVA, după diferite perioade de autoclavizare

Semnificația elementelor componente ale acestui circuit echivalent este următoarea:

- R_s – rezistența soluției dintre electrod și electrolit;
- CPE_{ox} – element de fază constantă;
- R_{ox} – rezistența stratului de oxid;
- CPE_{acop} – element de fază constantă;
- R_{acop} – rezistența acoperirii
- CPE_{dl} – element de fază constantă al stratului dublu electric;
- R_{ct} – rezistența de transfer de sarcină

S-a ales folosirea elementelor de fază constantă pentru a explica deviația valorilor măsurate ale elementelor capacitive de la o capacitatea ideală pură. Aceste deviații pot fi determinate de neomogenități locale, rugozitatea suprafeței. Parametrii rezultați din fitarea datelor experimentale cu circuitul electric echivalent ales sunt prezentați în tabelul 3.9.

Tabel 3.9. Valorile elementelor circuitului electric echivalent pentru aliajul Zy-4 acoperit cu Cr prin metoda TVA, neautoclavizat și autoclavizat pentru diferiți timpi în soluție de LiOH la 310°C și 10 MPa

Timp AC, h	R_s , $K\Omega \times cm^2$	CPE_{ox-T} $nF \times cm^{-2}$	CPE_{ox-P} P	R_{ox} $K\Omega \times cm^2$	CPE_{coat-T} $\mu F \times cm^{-2}$	CPE_{acop-P} -P	R_{acop} $\Omega \times cm^2$	CPE_{dl-T} $\mu F \times cm^{-2}$	CPE_{dl-P} -P	R_{ct} $\Omega \times cm^2$	Chi-Squared
0	15,85	-	-	-	1,51	0,89	$8,62 \times 10^5$	1,97	0,76	26974	$2,7 \times 10^{-3}$
504	15,87	0,161	0,98	1,25	1,93	0,63	$1,97 \times 10^5$	1,81	0,94	$2,89 \times 10^7$	$4,1 \times 10^{-3}$
1512	14,32	1,35	0,93	57,97	1,21	0,79	$1,81 \times 10^6$	0,122	0,98	$3,82 \times 10^{10}$	$1,1 \times 10^{-3}$
3024	15,23	3,56	0,88	16,06	0,94	0,78	$5,6 \times 10^6$	0,295	0,79	$4,9 \times 10^{10}$	$1,8 \times 10^{-3}$

Pe baza tabelului de mai sus observăm că R_{acop} crește, iar CPE_{acop} scade cu timpul de autoclavizare, astfel că se poate afirma că acoperirea și oxizii formați în urma autoclavizării prezintă o rezistență ridicată la difuzia electrolitului prin porii acoperirii și oxizilor, o ușoară scădere a acestei proprietăți observându-se totuși după 3024 h de autoclavizare.

De asemenea, se poate observa că R_{ct} prezintă valori mult mai mari pentru probele autoclavizate, comparativ cu proba inițială, ceea ce indică o rezistență mai mare în reacția de coroziune. Cea mai mare valoare obținută a fost pentru proba autoclavizată 1512 h.

CPE_{dl} reprezintă suprafața udată de sub acoperire [21], astfel cu cât aceasta este mai mică, înseamnă că o suprafață mai mică a fost expusă la electrolit. În cazul de față vedem o scădere a valorilor acestuia cu timpul de autoclavizare, sugerând astfel că acoperirea împreună cu oxizii dezvoltăți au format un strat barieră de difuzie eficient.

Setul II - Probe de Zy-4/Cr_EBPVD

Diagramele Nyquist și Bode din Fig. 3.34 prezintă spectrele înregistrate în circuit deschis, după 10 minute de imersie în soluția de testare a probelor de Zy-4 acoperite cu Cr prin metoda EBPVD.

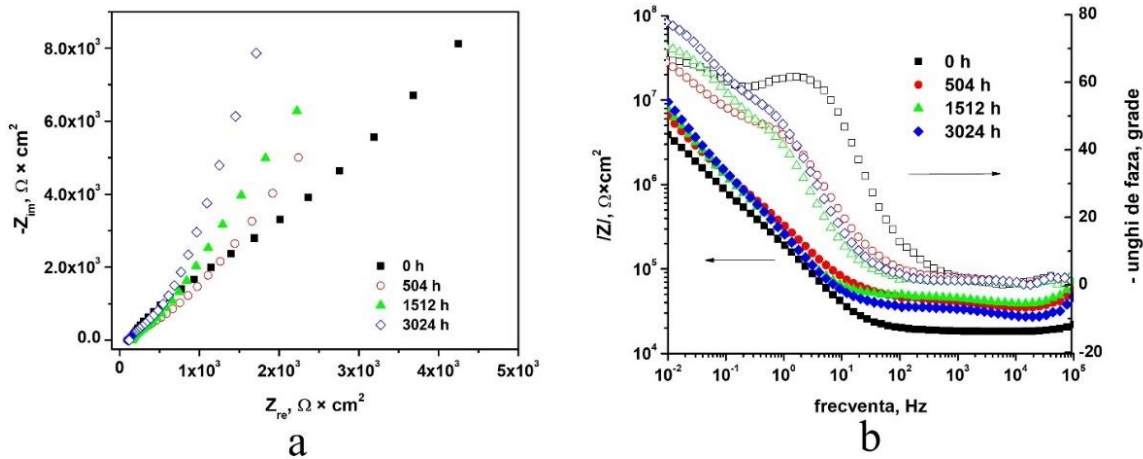


Fig. 3.34 Diagrame Nyquist (a) și Bode (b) pentru aliajul Zy-4 acoperit cu Cr prin metoda EBPVD, după diferite perioade de autoclavizare în soluție de LiOH la 310°C și 10 MPa

Pe baza diagramei Niquist (Fig. 3.34 a) se observă, ca și în cazul probelor de Zy-4 acoperite cu Cr prin metoda TVA, un singur semicerc capacitiv, iar în cazul probelor autoclavizate s-a constatat formarea a două semicercuri capacitive, în acordanță cu interfețele generate. În comparație cu proba neautoclavizată, au fost obținute diametre mai mari ale semicercurilor capacitive pentru probele autoclavizate.

Urmărind diagrama Bode (Fig. 3.34 b) se poate observa în domeniul frecvențelor scăzute că valoarea impedanței este mai mare pentru probele autoclavizate timpuri mai lungi. Ținând cont de faptul că impedanța la valori scăzute ale frecvenței este legată de procesul Faradaic [21], [22], putem spune că proprietățile protectoare ale filmului au crescut cu timpul de autoclavizare.

Pe baza diagramelor Bode (Fig. 3.34 b) au fost determinate valori mai mari ale impedanței pentru toate probele autoclavizate perioade distincte de timp, ceea ce demonstrează, și în cazul acestui set de probe, o rezistență mai ridicată la coroziune, comparativ cu proba martor.

Modelul de circuit echivalent folosit pentru fitarea datelor experimentale EIS este prezentat în Fig. 3.35.

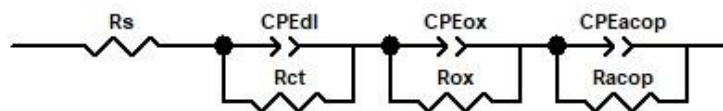


Fig. 3.35 Schema circuitului echivalent pentru probele de Zy-4 acoperite cu Cr prin metoda EBPVD, după diferite perioade de autoclavizare

Semnificația elementelor componente ale acestui circuit echivalent este aceeași ca și în cazul probelor acoperite prin TVA și este expusă mai sus.

După cum se poate observa urmărind datele din tabelul 3.10., s-a realizat o fitare foarte bună a datelor experimentale cu acest model de circuit echivalent.

Tabel 3.10. Valorile elementelor circuitului electric echivalent pentru aliajul Zy-4 acoperit cu Cr prin metoda EBPVD, neautoclavizat și autoclavizat pentru diferiți timpi, în soluție de LiOH, la 310°C și 10 MPa

Timp AC, h	$R_s, \Omega \times \text{cm}^2$	$\text{CPE}_{\text{dl-T}}, \mu\text{F} \times \text{cm}^{-2}$	$\text{CPE}_{\text{dl-P}}$	$R_{\text{ct}}, \text{M}\Omega \times \text{cm}^2$	$\text{CPE}_{\text{ox-T}}, \text{nF} \times \text{cm}^{-2}$	$\text{CPE}_{\text{ox-P}}$	$R_{\text{ox}}, \Omega \times \text{cm}^2$	$\text{CPE}_{\text{acop-T}}, \mu\text{F} \times \text{cm}^{-2}$	$\text{CPE}_{\text{acop-P}}$	$R_{\text{acop}}, \text{M}\Omega \times \text{cm}^2$	Chi-Squared
0	200.9	0.18	0.87	2.18	-	-	-	0.15	0.80	648	3.3×10^{-4}
504	143.5	1.22	0.75	0.46	30.45	0.88	9167	0.99	0.74	2.06×10^{10}	4.9×10^{-5}
1512	149.3	1.18	0.85	0.45	10.15	0.91	8597	0.95	0.78	5.81×10^{10}	1.1×10^{-5}
3024	154.4	1.23	0.76	0.58	12.89	0.93	8308	0.98	0.88	1.17×10^{11}	4.3×10^{-5}

Rezistența acoperirii este legată de rezistența soluției în porii acoperirii [21]. Din tabelul de mai sus observăm că R_{coat} crește cu timpul de autoclavizare, ceea ce înseamnă că oxizii formați la suprafața acoperirii prezintă o rezistență ridicată la difuzia electrolitului.

Se observă valori mari, aproape de 1, ale $\text{CPE}_{\text{acop-P}}$, $\text{CPE}_{\text{ox-P}}$, $\text{CPE}_{\text{dl-P}}$, ceea ce este în acord cu cele discutate mai sus, demonstrând că atât acoperirea de Cr, cât și oxizii formați protejează substratul [23].

Din tabelul de mai sus identificăm cea mai mare valoare a R_{ct} pentru proba de Zy-4 acoperită cu Cr și neautoclavizată. Pentru probele autoclavizate observăm valori apropiate ale R_{ct} , cea mai mare fiind înregistrată pentru proba autoclavizată 3024 h.

R_{acop} este mult mai mare decât R_{ct} , astfel că este justificabil să deducem că R_{acop} are o influență directă și dominantă în comportamentul la coroziune al probelor de Zy-4 acoperite cu Cr.

Din tabelul de mai sus se poate observa creșterea rezistenței acoperirii o dată cu creșterea timpului de autoclavizare, astfel se deduce că acoperirea de crom oferă materialului protecție la coroziune pe durata procesului de autoclavizare. Și în acest caz, valorile elementelor de fază constantă apropiate de 1 demonstrează un caracter capacitiv al acoperirii.

Setul III - Probe de Zy-4/Cr_MS

Diagramele Nyquist și Bode aferente probele de Zy-4 acoperite cu Cr prin metoda MS, înregistrate ca și în cele două cazuri anterioare, la 10 minute de la imersia în soluția de testare, sunt prezentate în Fig. 3.36.

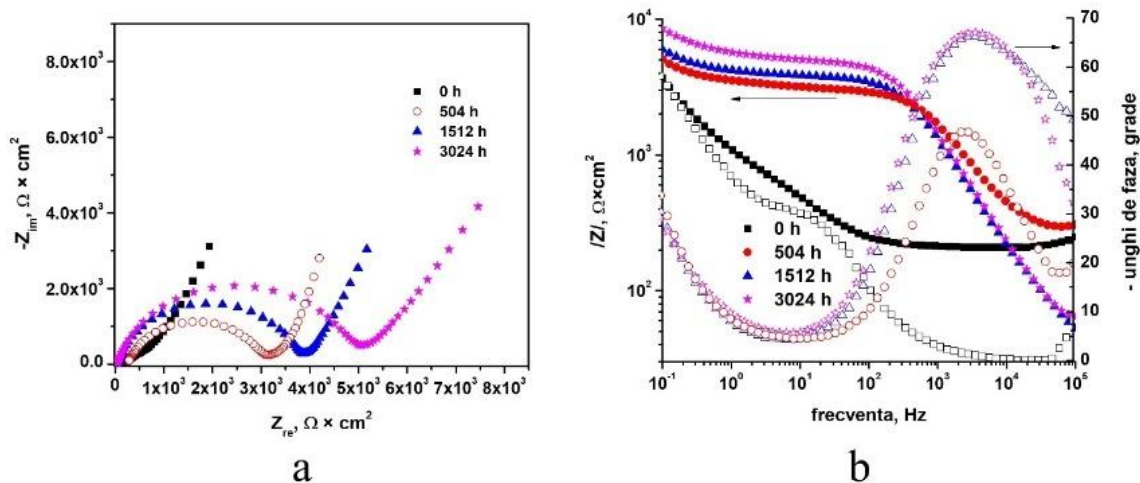


Fig. 3.36 Diagrame Nyquist (a) și Bode (b) pentru aliajul Zy-4 acoperit cu Cr prin metoda MS, după diferite perioade de autoclavizare în soluție de LiOH la 310°C și 10 MPa

Impedanța măsurată pentru probele de Zy-4 acoperite cu Cr prin metoda MS și autoclavizate prezintă, conform diagramei Bode (Fig. 3.36 b), valori mai mari comparative cu proba neautoclavizată. Observăm valori apropiate ale impedanței înregistrate funcție de perioada de autoclavizare, cea mai mare fiind înregistrată pentru proba autoclavizată 3024 h. Aceste date ne confirmă prezența unui strat exterior cu proprietăți protectoare ridicate și care își păstrează aceste proprietăți pe parcursul procesului de autoclavizare.

Datele experimentale EIS obținute au fost fitate cu modelul de circuit echivalent prezentat în Fig. 3.37.

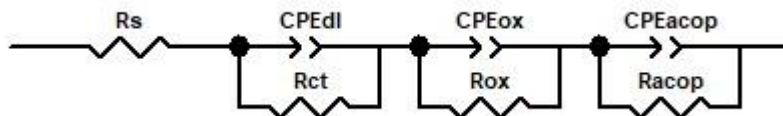


Fig. 3.37 Schema circuitului echivalent pentru probele de Zy-4 acoperite cu Cr prin metoda MS, după diferite perioade de autoclavizare

De asemenea, și pentru acest set de probe, semnificația componentelor circuitului echivalent este similară cu cea prezentată pentru primul set de probe.

Rezultatele obținute în urma fitării sunt prezentate în tabelul 3.11., unde putem observa o fitare foarte bună a datelor experimentale cu modelul de circuit determinat.

Tabel 3.11 Valorile elementelor circuitului electric echivalent pentru aliajul Zy-4 acoperit cu Cr prin metoda MS, neautoclavizat și autoclavizat pentru diferiți timpi, în soluție de LiOH, la 310°C și 10 MPa

Timp AC, h	R_s , $\Omega \times \text{cm}^2$	CPE_{dl-T} $F \times \text{cm}^{-2}$	CPE_{dl-P}	R_{ct} $\Omega \times \text{cm}^2$	CPE_{ox-T} $F \times \text{cm}^{-2}$	CPE_{ox-P}	R_{ox} $\Omega \times \text{cm}^2$	CPE_{acop-T} $F \times \text{cm}^{-2}$	CPE_{acop-P}	R_{acop} $\Omega \times \text{cm}^2$	Chi-Squared
0	20,2	$3,7 \times 10^{-4}$	0,64	$1,8 \times 10^{14}$	-	-	-	$7,1 \times 10^{-6}$	0,79	201,2	$2,3 \times 10^{-3}$
504	17,3	$3,2 \times 10^{-7}$	0,84	2881	$4,6 \times 10^{-4}$	0,71	$1,9 \times 10^{14}$	$7,8 \times 10^{-6}$	0,99	267,1	$1,3 \times 10^{-3}$
1512	18,7	$2,6 \times 10^{-7}$	0,89	3723	$4,1 \times 10^{-4}$	0,78	$7,5 \times 10^{18}$	$4,2 \times 10^{-5}$	0,87	109,1	$2,5 \times 10^{-4}$
3024	19,3	$2,7 \times 10^{-7}$	0,87	4920	$2,7 \times 10^{-4}$	0,64	$7,8 \times 10^{19}$	$1,1 \times 10^{-4}$	0,69	57,6	3×10^{-4}

Conform tabelului de mai sus observăm cea mai mare valoare a R_{acop} corespunde probei testată 504 h, prezentând o evoluție descrescătoare cu creșterea timpului de autoclavizare.

3.2.6.2 Măsurători ale potențialului de coroziune în circuit deschis

Măsurătorile de potențial au urmărit predicția comportării aliajului Zy-4 acoperit cu Cr metalic la coroziune generalizată. Testele au fost făcute la temperatura camerei, în soluție de litină, simulând mediul din circuitul primar al unui reactor de tip CANDU, iar rezultatele au fost prezentate sub forma diagramelor Ecorr vsTimp.

Setul I - Probe de Zy-4/Cr_TVA

În Fig. 3.38 este prezentată variația potențialului în circuit deschis pentru probele de Zy-4/Cr_TVA autoclavizate diferite perioade de timp, înregistrându-se o evoluție relativ stabilă a acestuia pentru toate probele testate. De asemenea, se constată că nu există variații bruște de potențial, ceea ce ar putea indica eventuale rupturi, discontinuități ale filmului.

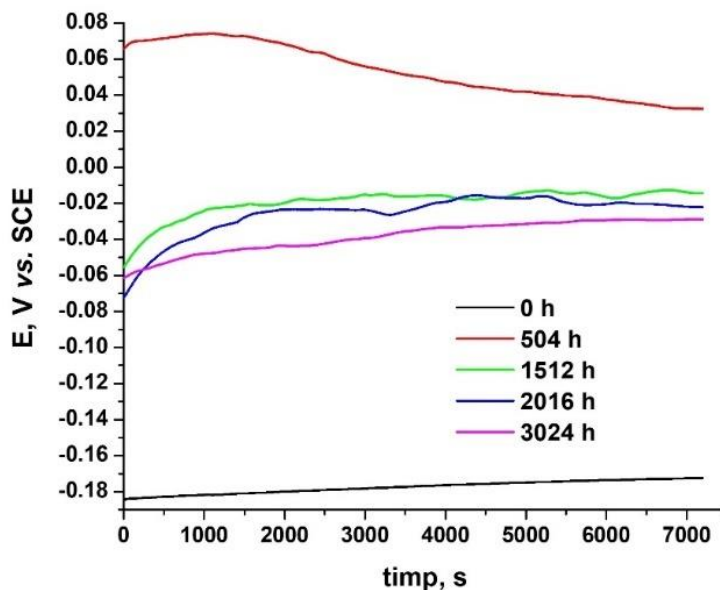


Fig. 3.38 Variația potențialului în circuit deschis pentru probe de Zy-4/Cr_TVA, martor și autoclavizate diferite perioade de timp

În tabelul 3.12. sunt cuprinse valorile inițiale și stabilizate ale potențialului de coroziune pentru probele evaluate.

Tabel 3.12. Valorile înregistrate ale potențialului de coroziune

Perioadă autoclavizare (h)	0	504	1512	2016	3024
E _{corr} inițial (mV)	-182	66	-55	-72	-62
E _{corr} stabilizat (mV)	-172	32	-14	-22	-28

Urmărind datele înregistrate se poate observa că pentru proba de Zy-4/Cr neautoclavizată (0 h) a fost obținută cea mai electronegativă valoare a E_{corr} (-172 mV). Proba testată 504 h a plecat de la valoarea cea mai electropozitivă a OCP-ului (66 mV), intrând în palier la o valoare mai mică a E_{corr}, de aproximativ 30 mV, înregistrând astfel o ușoară descreștere a potențialului de coroziune. Probele testate perioade mai lungi au pornit de la un potențial de coroziune din zona catodică (-55 ÷ -72 mV), prezentând o ușoară creștere până la valoarea de stabilizare cuprinsă în domeniul (-14 ÷ -28 mV).

Setul II - Probe de Zy-4/Cr_EBPVD

Variațiile potențialelor de coroziune pentru probele de Zy-4 acoperite cu Cr prin metoda EBPVD și autoclavizate diferite perioade de timp sunt prezentate în Fig. 3.39.

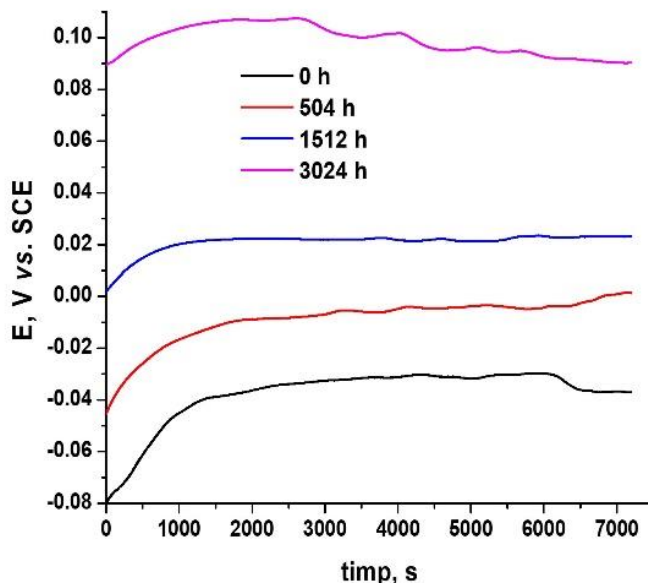


Fig. 3.39 Variația potențialului în circuit deschis pentru probe de Zy-4/Cr_EBPVD, martor și autoclavizate diferite perioade de timp

După cum se poate observa, pe durata timpului de testare au fost înregistrate mici fluctuații în evoluția potențialului de coroziune. Proba de Zy-4/Cr neautoclavizată (0 h) a înregistrat o viteză mare de creștere a Ecor, după 1400 secunde crescând de la -80 mV la -39 mV, urmată de menținerea în palier timp de aproximativ 6500 s, după care a fost observată o scădere ușoară și menținere în palier. Probele autoclavizate 504 h, respectiv 1512 h, au prezentat un trend asemănător al potențialului de coroziune, o diferențiere observându-se începând cu 6200 s, când proba autoclavizată 504 h a prezentat o ușoară creștere a OCP ului, în timp ce proba autoclavizată 1512 h a rămas în palier. O comportare diferită a prezentat proba autoclavizată 3024 h, potențialul de coroziune pornind de la cele mai mari valori (89 mV), comparativ cu probele celelalte (care au avut Ecor în domeniul catodic), însă după aproximativ 2700 s, potențialul de coroziune a înregistrat un trend continuu descendent. În tabelul 3.13. sunt cuprinse valorile inițiale și stabilizate ale potențialului de coroziune pentru probele evaluate.

Tabel 3.13. Valorile înregistrate ale potențialului de coroziune

Timp AC, h	0	504	1512	3024
Ecor initial, mV	-80	- 41	- 39	89
Ecor final, mV	-39	- 9	5	22

Setul III - Probe de Zy-4/Cr_MS

Evoluția potențialelor de coroziune a fost înregistrată pe parcursul a 7200 s și este redată în Fig. 3.40.

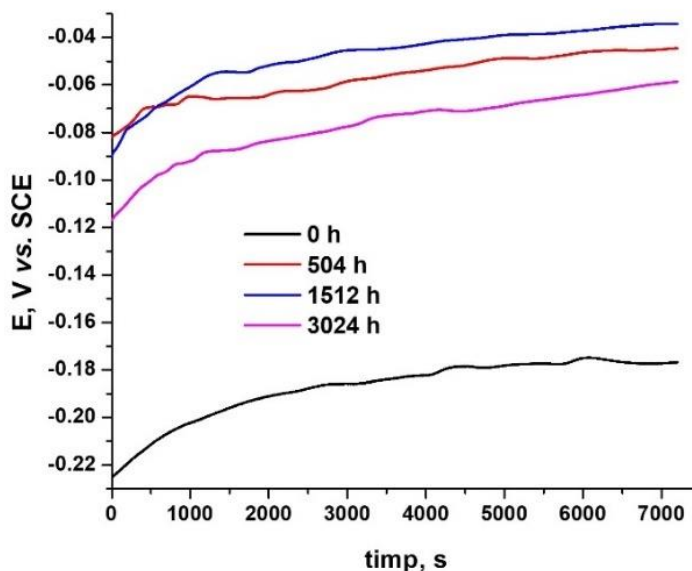


Fig. 3.40 Variația potențialului în circuit deschis pentru probe de Zy-4/Cr_MS, martor și autoclavizate diferite perioade de timp

Spre deosebire de probele acoperite prin TVA, respectiv EBPVD, unde s-a observat intrarea potențialului într-un palier relativ rapid de la pornirea testului, în cazul acestor probe se observă un trend ascendent al potențialului de coroziune, care prezintă tendința de creștere și la finalul celor 7200 s de testare. Un decalaj de aproximativ 100 mV poate fi observat între proba neautoclavizată și probele autoclavizate, ceea ce ar putea sugera rolul protector al oxidului de crom [11], [3], [24], [25] format pe parcursul autoclavizării împotriva coroziunii probelor testate. Pentru proba autoclavizată 1512 h s-au înregistrat valori ale Ecor plasate mai aproape de domeniul anodic, în timp ce proba autoclavizată 3024 h prezintă un decalaj de aproximativ 40 mV înspre domeniul catodic față de aceasta.

În tabelul 3.14 sunt sumarizate valorile inițiale și finale ale potențialelor de coroziune pentru probele de Zy-4 acoperite cu Cr prin metoda MS.

Tabel 3.14 Valorile înregistrate ale potențialului de coroziune

Timp AC, h	0	504	1512	3024
Ecor initial, mV	-225	-80	-90	-115
Ecor final, mV	-180	-48	-37	-62

În acest caz, deoarece potențialele de coroziune nu s-au stabilizat, având o evoluție continuu ascendentă, nu s-au putut identifica valorile potențialelor de coroziune după stabilizare. Oricum, trendul continuu ascendent confirmă formarea unui strat pasiv de oxid care conferă protecție la coroziune.

3.2.6.3 Măsurători de polarizare potențiodinamică liniară

Setul I - Probe de Zy-4/Cr_TVA

Pentru a se evalua comportamentul la coroziune al probelor de Zy-4/Cr expuse în mediul specific circuitului primar, au fost înregistrate curbele potențiodinamice prezentate în Fig. 3.41.

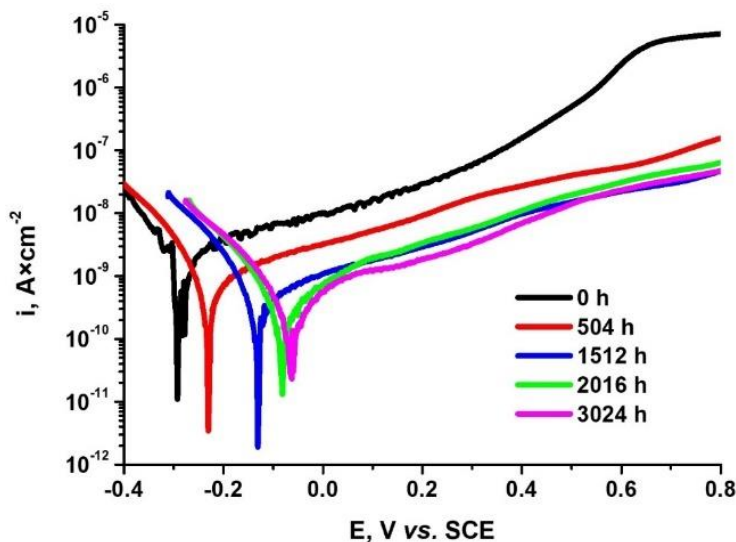


Fig. 3.41 Curbele de polarizare potențiodinamică pentru probe de Zy-4/Cr_TVA, martor și autoclavizate diferite perioade de timp în soluție de LiOH (310°C și 10 MPa)

Urmărind alura curbelor prezentate mai sus se observă că în cazul probei neautoclavizate (0 h) au fost înregistrate valori mai electronegative ale E_{cor} și curenți de coroziune mai mari față de probele autoclavizate diferite perioade de timp. De asemenea, se poate observa că între probele autoclavizate 2016 și 3024 h nu există diferențe semnificative de comportare la polarizare electrochimică.

Parametrii electrochimici determinați pentru probele testate sunt cuprinși în tabelul 3.15.

Tabel 3.15. Parametrii electrochimici aferenți probelor de Zy-4/Cr_TVA expuse diferite perioade de timp în soluție de LiOH (310°C și 10 MPa)

Timp AC, h	Metoda pantelor Tafel				Metoda rezistenței la polarizare		E, %	P (%)
	E_{cor} , mV	i_{cor} , nA \times cm $^{-2}$	Kg, μ g \times m $^{-2}$ h $^{-1}$	P, nm \times an $^{-1}$	R_p , M Ω	i_{cor} , nA \times cm $^{-2}$		
0	-283	1,192	20,47	27,32	7,7	2,27	-	-
504	-225	0,492	8,46	11,29	52	0,403	58,65	0,023
1512	-119	0,147	2,52	3,37	140	0,143	87,65	$2,9 \times 10^{-4}$
2016	-74	0,107	1,84	2,45	190	0,101	91,01	$0,51 \times 10^{-4}$
3024	-59	0,098	1,68	2,25	250	0,119	91,76	$0,22 \times 10^{-4}$

După cum se poate observa din Fig. 3.41 și Tabelul 3.15, pentru toate probele autoclavizate au fost obținute valori mai mici ale densității de curent, comparativ cu proba neautoclavizată.

Se poate observa de asemenea că o dată cu creșterea timpului de autoclavizare a probelor de Zy-4 acoperite cu Cr, potențialul de coroziune virează către valori mai electropozitive. Pentru evaluarea

coroziunii materialelor acoperite, un factor important este eficiența de protecție (E) deoarece permite aprecierea integrității acoperirii. În cazul probelor testate au fost determinate valori mari ale acestui parametru. Comparând aceste rezultate cu valorile obținute pe probe neacoperite de Zy-4, testate și evaluate în aceleași condiții [26], se observă valori mai mici ale vitezelor de coroziune și densității de curent, pentru probele acoperite.

De asemenea, s-a determinat că cea mai bună protecție la coroziune, în mediul ales de testare, este oferit de proba autoclavizată 3024 h. În acest caz stratul de oxid a prezentat cea mai mică valoare a porozității, precum și a densității de curent.

Setul II - Probe de Zy-4/Cr_EBPVD

Curbele potențiodinamice înregistrate pentru probele Zy-4 acoperite cu Cr prin metoda EBPVD sunt prezentate în Fig. 3.42. Pe baza acestora s-a observat un decalaj clar între probele autoclavizate și proba neautoclavizată, înregistrându-se deplasarea potențialelor de coroziune spre valori mai electropozitive și scăderea densității de curent odată cu creșterea perioadei de autoclavizare.

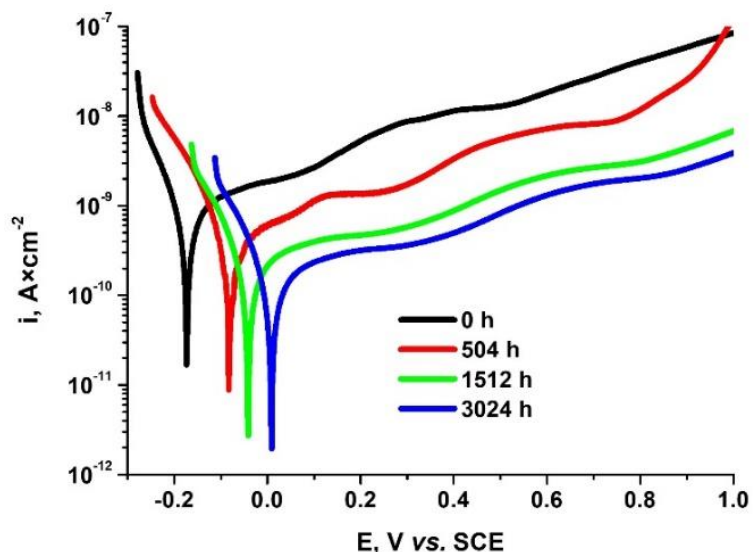


Fig. 3.42 Curbele de polarizare potențiodinamică pentru probe de Zy-4/Cr_EBPVD, martor și autoclavizate diferite perioade de timp în soluție de LiOH (310°C și 10 MPa)

Valorile parametrilor electrochimici determinați în urma testelor de polarizare potențiodinamică pe probele de Zy-4/Cr_EBPVD sunt cuprinse în tabelul 3.16.

Tabel 3.16. Parametrii electrochimici aferenți probelor de Zy-4/Cr_EBPVD expuse diferite perioade de timp în soluție de LiOH (310°C și 10 MPa)

Timp AC, h	Metoda pantelor Tafel				Metoda rezistenței la polarizare		E, %	P (%)
	E _{cor} , mV	i _{cor} , nA x cm ⁻²	K _g , μg x m ⁻² h ⁻¹	P, nm x an ⁻¹	R _p , MΩ	i _{cor} , nA x cm ⁻²		
0	-167	0,586	10,08	13,45	48,1	0,543	-	-
504	-75	0,269	4,63	6,17	110	0,231	54,01	0,041
1512	-33	0,091	1,58	2,11	350	0,073	84,33	0,0045
3024	25	0,059	1,02	1,35	620	0,051	89,92	0,0007

Conform datelor din tabelul de mai sus, pentru probele autoclavizate, valorile potențialelor de coroziune, precum și ale curenților de coroziune se situează către valori mai electropozitive, față de proba neautoclavizată. Se poate de asemenea observa că valorile vitezelor de coroziune au scăzut o dată cu durata de autoclavizare. Aceste date sunt coroborate de valorile obținute pentru coeficientul de porozitate și eficiența de protecție, ceea ce demonstrează menținerea proprietăților anticorozive ale acoperirii, precum și consolidarea acestora.

Setul III - Probe de Zy-4/Cr_MS

În Fig. 3.43 sunt prezentate curbele de polarizare potențiodinamică aferente probelor de Zy-4 acoperite cu Cr prin metoda MS și autoclavizate pentru diferite perioade de timp.

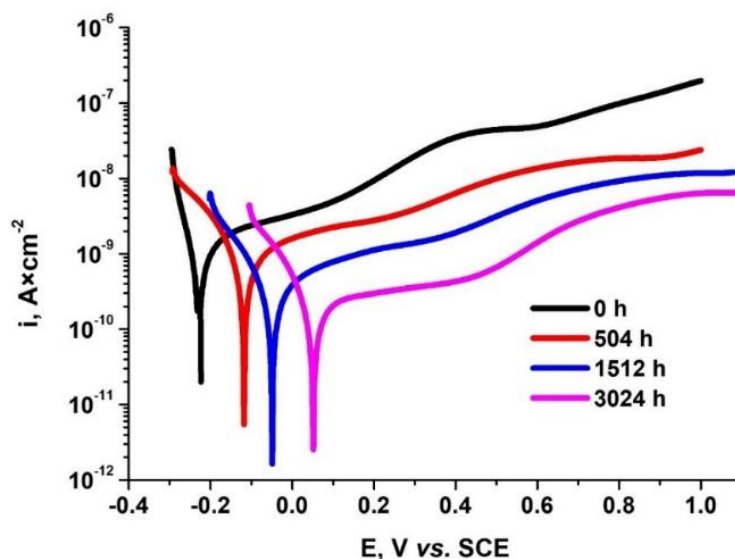


Fig. 3.43 Curbele de polarizare potențiodinamică pentru probe de Zy-4/Cr_MS, martor și autoclavizate diferite perioade de timp în soluție de LiOH (310°C și 10 MPa)

Din alura curbelor înregistrate se poate observa un decalaj aproape constant, de aproximativ 10 mV între potențialele înregistrate, cu o creșterea a acestora înspre domeniul anodic o dată cu creșterea timpului de autoclavizare.

Similar probelor anterioare, și în acest caz parametrii electrochimici specifici procesului de coroziune au fost determinați pe baza celor două metode, pantelor Tafel și rezistenței la polarizare, fiind cuprinși în tabelul 3.17.

Tabel 3.17 Parametrii electrochimici aferenți probelor de Zy-4/Cr_MS expuse diferite perioade de timp în soluție de LiOH (310°C și 10 MPa)

Timp AC, h	Metoda pantelor Tafel				Metoda rezistenței la polarizare		E, %	P (%)
	E_{cor} , mV	i_{cor} , nA \times cm $^{-2}$	K_g , μ g \times m $^{-2}$ h $^{-1}$	P, nm \times an $^{-1}$	R_p , M Ω	i_{cor} , nA \times cm $^{-2}$		
0	-232	0,797	13,71	18,3	31,2	0,787	-	-
504	-117	0,515	8,86	11,82	55,1	0,476	35,38	0,0166
1512	-54	0,216	3,72	4,96	210	0,229	72,89	$6,3 \times 10^{-4}$
3024	-56	0,121	2,08	2,77	375,0	0,122	84,82	$0,12 \times 10^{-4}$

Pe baza tabelului de mai sus se observă obținerea unor valori apropiate ale parametrilor determinați prin cele două metode, oferind un grad mare de încredere în rezultatele obținute. Valorile curenților de coroziune sunt în raport direct cu cele ale vitezelor de coroziune, amândouă scăzând cu creșterea timpului de autoclavizare. De asemenea, se observă obținerea unor valori mari ale rezistenței la polarizare, de ordinul $M\Omega$, care cresc cu timpul de autoclavizare, cea mai mare valoare fiind înregistrată la 3024 h de autoclavizare.

4 CONCLUZII GENERALE ȘI DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE

Concluzii generale

Având în vedere partea experimentală desfășurată și analizele aplicate în acest studiu, în continuare vor fi prezentate principalele concluzii.

În prezenta lucrare s-a realizat un studiu bibliografic care s-a desfășurat pe două direcții: utilizarea aliajelor de zirconiu în domeniul nuclear și dezvoltarea și testarea de materiale tolerante la accident, accentul fiind pus pe dezvoltarea și testarea acoperirilor de crom metalic, pe substrat de aliaj de zirconiu.

Analizele și investigațiile aplicate au urmărit caracterizarea inițială și post-autoclavizare a probelor de Zy-4 acoperite cu Cr metalic, din punct de vedere al performanțelor anticorozive, precum și al proprietăților morfologice și structurale.

În cadrul acestui studiu au fost dezvoltate trei tipuri de acoperiri de Cr metalic, prin trei metode fizice de depunere: TVA, EBPVD și MS.

Studiul initial privind caracterizarea acoperirilor în stare as-received a evidențiat că toate cele trei tipuri de acoperiri realizate au prezentat caracteristici morfologice și structurale care le recomandă pentru utilizarea la temperatură și presiune ridicată. De asemenea au fost determinate performanțe anticorozive superioare probei de Zy-4 neacoperite.

După această primă etapă de caracterizare și evaluare a probelor de Zy-4 acoperite cu un strat subțire de Cr, s-a urmărit evoluția comportării la coroziune a celor trei acoperiri pe o perioadă de până la 3024 h de testare la temperatură și presiune ridicată.

Deoarece diminuarea absorbției de hidrogen este un aspect foarte important care se dorește a fi rezolvat prin aplicarea unor astfel de straturi barieră de difuzie, s-a realizat o evaluare calitativă a dezvoltării hidrurilor de zirconiu. A fost observată precipitarea de hidruri aciculare cu o distribuție relativ uniformă într-o dispunere circumferențială.

Evaluarea microdureții Vickers a evidențiat o durificare a materialului cu creșterea timpului de autoclavizare. Aceasta poate fi explicată ca urmare a formării de hidruri de zirconiu, precum și din cauza condițiile de lucru (temperatură, presiune, chimia mediului de testare). De asemenea, valoare cea mai mare a fost obținută pentru probele de Zy-4 acoperite cu Cr prin metoda EBPVD, cel mai probabil din cauza faptului că în acest caz, substratul, aliajul de Zy-4, a fost preîncălzit până la o valoare a temperaturii de aproximativ 400 °C.

Evaluarea gravimetrică a probelor testate a arătat un câștig masic mai mic pentru toate probele de Zy-4 acoperite cu un strat subțire de Cr, comparativ cu probele de Zy-4 neacoperite. De asemenea, a fost observat faptul că vitezele de coroziune scad o dată cu creșterea stratului de oxid, astfel se poate afirma că transportul speciilor oxidante prin statul de oxid controlează viteza de coroziune. S-a determinat că cinetica de coroziune se desfășoară după o lege cubică, obținându-se un factor de încredere foarte bun pentru toate probele testate ($R^2 \sim 0,993 \div 0,999$, funcție de metoda de depunere aplicată).

Pe parcursul procesului de testare la coroziune s-a urmărit identificarea unei eventuale pierderi a integrității acestor acoperiri, însă nu au fost observate zone care să indice delaminări ale stratului sau zone susceptibile la forme de coroziune localizată.

Grosimile măsurate ale straturilor cresc o dată cu timpul de autoclavizare, fiind în bună corelație cu măsurătorile gravimetrice. Au fost determinate valori ale grosimilor de strat între $1 \div 3 \mu\text{m}$.

Stabilitatea stratului de Cr este foarte importantă pentru menținerea preformanțelor anticorozive pe o perioadă cât mai lungă. Astfel, distribuția elementală realizată pe suprafața probelor de Zy-4 acoperite cu Cr și testate diferite perioade de timp arată o scădere a concentrației cromului cu timpul de autoclavizare; probele de Zy-4 acoperite cu Cr prin metoda EBPVD prezintă cea mai bună stabilitate a acoperirii, în cazul acestor probe înregistrându-se variații minore în concentrația elementelor de interes, în timp ce probele de Zy-4 acoperite cu Cr prin metoda TVA au înregistrat un trend descendent accelerat al elementelor de interes cu timpul de autoclavizare.

De asemenea, analiza EDS line scan a evidențiat, ca și în cazul analizei EDS pe suprafață, scăderea concentrației de Cr cu creșterea timpului de testare la coroziune, iar cele mai mici variații ale elementelor Cr, O și Zr, în zona corespunzătoare stratului de Cr, au fost înregistrate pentru probele de Zy-4 acoperite cu Cr prin metoda EBPVD.

Evaluarea evoluției structurii cristaline a acoperirilor de Cr funcție de durata procesului de autoclavizare indică o reducere a intensității semnalelor caracteristice cromului și zirconiului, în timp ce pentru oxidul de zirconiu și oxidul de crom este înregistrată o intensificare a semnalului corespunzător; însă probele de Zy-4 acoperite cu Cr prin metoda EBPVD prezintă cel mai înalt grad de cristalinitate, observându-se de asemenea că în acest caz intensitatea maximului specific cromului este mai mare față de cea a zirconiului, chiar și la finalul procesului de autoclavizare.

Analiza XPS a permis evaluarea chimiei suprafeței funcție de timpul de autoclavizare. A fost observat un comportament chimic diferit al elementelor Cr și Zr funcție de timpul de autoclavizare, în sensul în care, dacă înainte de oxidare au fost identificate concentrații aproximativ egale ale Cr metallic și Cr oxidic, o dată cu creșterea timpului de autoclavizare, crește și contribuția oxidică a Cr. La finalul procesului de autoclavizare se regăsește Cr doar sub formă oxidică.

Performanțele anticorozive ale acoperirilor de crom pe parcursul procesului de autoclavizare au fost investigate și prin aplicarea de metode electrochimice.

Evaluarea straturilor de Cr cu ajutorul spectroscopiei de impedanță electrochimică a evidențiat că formarea straturilor foarte subțiri de oxid de crom (de ordinul sutelor de nanometri) de la suprafața acoperirilor de Cr au crescut gradul de protecție oferit probelor de Zy-4. Astfel, au fost obținute valori ale impedanței și rezistenței la polarizare ce cresc o dată cu creșterea timpului de autoclavizare. De asemenea, valorile elementelor de fază constantă sunt aproape de 1, ceea ce demonstrează că acoperirea manifestă un comportament capacitiv.

Utilizarea metodei electrochimice de variație a potențialului de coroziune în timp a permis de asemenea investigarea stabilității filmului la contactul cu electrolitul. Potențialul de coroziune a fost înregistrat pe o durată de timp de până la 7200 s. În acest interval de timp au fost înregistrate fluctuații mici în evoluția potențialului de coroziune pentru toate cele trei tipuri de acoperiri, indicând o bună continuitate și stabilitate în timp a acestora.

Măsurătorile de polarizare potențiodinamică liniară au condus la obținerea parametrilor electrochimici specifici procesului de coroziune investigat. S-a observat creșterea performanțelor anticorozive o dată cu creșterea timpului de autoclavizare, rezultate datorate proprietăților protectoare ale stratului subțire de Cr_2O_3 format. De asemenea, și prin această măsurătoare a fost evidențiat un caracter mai protector al acoperirii de Cr realizată prin metoda EBPVD. Evaluarea integrității straturilor prin măsurarea coeficientului de porozitate și eficienței de protecție a filmului au indicat performanțe anticorozive superioare pentru acoperirea realizată prin metoda EBPVD.

Direcții viitoare de cercetare

Pe parcursul realizării acestei lucrări am constatat că cercetările efectuate deschid noi direcții posibile de studiu care pot fi orientate către:

- Optimizarea parametrilor de lucru impuși în cadrul proceselor de depunere fizică în vederea obținerii unor straturi de crom metalic cu proprietăți anticorozive și mecanice superioare;
- Evaluarea proprietăților anticorozive ale straturilor de crom metalic prin expunerea în medii controlate pentru o perioadă mai mare de timp, minim 200 zile;
- Evaluarea proprietăților mecanice ale straturilor de Cr pre- și post-autoclavizare;
- Evaluare performanței acoperirii de crom metalic în condiții de accident sever;
- Evaluarea stabilității dimensionale a acoperirii de crom metalic în condiții de iradiere;
- Analiza chimie apei pentru a evalua dizolvarea anumitor specii (dacă este cazul) în apă, urmărind astfel și potențialul acoperirii de a produce impurități și depuneri;
- Evaluarea cantitativă a absorbției de hidrogen.

5 CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI REALIZĂRI ȘTIINȚIFICE ÎN DOMENIUL TEMEI DE CERCETARE

CONTRIBUȚII PERSONALE

Elaborarea unui studiu bibliografic bazat pe articolele din revistele de specialitate privind obținerea de straturi subțiri de crom metalic și a metodelor de caracterizare a proprietăților acestora.

Identificarea metodelor optime de pregătire a substratului în vederea utilizării acestuia ca material suport pentru dezvoltarea straturilor de crom metalic.

Studiul metodelor de depunere, având ca scop stabilirea parametrilor de influență ai procesului studiat și a posibilităților de modificare a acestora.

Elaborarea unei metodologii de evaluare a proprietăților straturilor de crom metalic obținute prin metode fizice de depunere.

Caracterizarea morfologică, structurală și compozițională a straturilor de crom metalic.

Stabilirea unui plan de testare la temperatură și presiune ridicată a straturilor de crom metalic.

Determinarea grosimii straturilor de crom metalic, atât după realizarea acoperirii, cât și după autoclavizare, prin intermediul microscopiei electronice de baleiaj în secțiune transversală.

Stabilirea cineticii de oxidare a straturilor de crom metalic.

Identificarea metodelor electrochimice optime, precum și a parametrilor acestora în vederea evaluării proprietăților anticorozive ale straturilor de crom metalic.

Interpretarea datelor experimentale obținute în urma desfășurării metodelor de evaluare a straturilor de crom metalic și diseminarea rezultatelor obținute prin publicarea de articole științifice și participarea la conferințe naționale și internaționale.

LISTĂ LUCRĂRI ȘTIINȚIFICE

I. ARTICOLE PUBLICATE ÎN REVISTE COTATE ISI

1. Diniași, D.; Fulger, M.; Butoi, B.; Dincă, P.P.; Golgovici, F., Accident tolerant barriers for fuel rod cladding of CANDU nuclear reactor, *Coatings*, 2023, <https://doi.org/10.3390/coatings13101739>; **IF: 3,4**
2. Florentina Golgovici, Aurelia Elena Tudose, **Diana Diniași**, Radu Nartiță, Manuela Fulger, Ioana Demetrescu, “Aspects of Applied Chemistry Related to Future Goals of Safety and Efficiency in Materials Development for Nuclear Energy”, *Review, Molecules* 2023, 28 (2), 874, <https://doi.org/10.3390/molecules28020874>; **IF:4,6/3=1,53**
3. **Diniași, D.**; Golgovici, F.; Butoi, B.; Fulger, M.; Demetrescu, I. Research on corrosion testing and characterization of protective chromium coatings deposited on Zy-4 substrate. *U.P.B. Sci.Bull.-Series B* 2023, 85(1), ISSN 1454-2331; **IF: 0,5**
4. **Diniași, D.**; Golgovici, F.; Anghel, A.; Fulger, M.; Surdu-Bob, C.C.; Demetrescu, I., Corrosion Behavior of Chromium Coated Zy-4 Cladding under CANDU Primary Circuit Conditions. *Coatings* 2021, 11, 1417, <https://doi.org/10.3390/coatings11111417>; **IF: 3,2**
5. **Diniași, D.**; Golgovici, F.; Marin, A.H.; Negrea, A.D.; Fulger, M.; Demetrescu, I., Long-Term Corrosion Testing of Zy-4 in a LiOH Solution under High Pressure and Temperature Conditions. *Materials* 2021, 14, 4586, <https://doi.org/10.3390/ma14164586>; **IF: 3,748**

II. ARTICOLE PUBLICATE ÎN REVISTE INDEXATE ÎN ALTE BAZE DE DATE

1. **Diniași, D.**; Anghel, A.; Roșu, V.; Ion, V.; David, A. Development and characterization of chromium-coating deposited on zircaloy-4 substrate. *EMERG* vol. VIII, Issue 3/2022, ISSN 2668-7003, ISSN-L 2457-5011;
2. Daniel Petrescu, **Diana Diniași**, Aurelia Tudose, Crina Bucur, “Experimental study of antimony adsorption on magnetite in aqueous solutions”, *Journal of Nuclear Research and Development*, No. 20, May 2021, pp. 56-60, ISSN 2247-191X, ISSN-L 2247-191X;
3. Laurențiu Popa, Mariana Tunaru, **Diana Diniași**, Aurelia Tudose, Lucian Velciu, Mihai Lazăr, “Study of corrosion behaviour of some dissimilar welds from CANDU NPP primary circuit”, *Journal of Nuclear Research and Development*, No. 19, May 2020, pp. 11-17, ISSN 2247-191X, ISSN-L 2247-191X;
4. Mariana Tunaru, Alice Dinu, Laurențiu Popa, Doinița Ciurcu, Aurelia Tudose, **Diana Diniași**, “Use of biocides to prevent the microbiologically induced corrosion of carbon steel pipes” - Short communication, *Journal of Nuclear Research and Development*, No. 19, May 2020, pp. 18-20, ISSN 2247-191X, ISSN-L 2247-191X.

III. LUCRĂRI PUBLICATE ÎN VOLUME DE SPECIALITATE SAU PROCEEDING-URI ALE UNOR CONFERINȚE INDEXATE ÎN BAZELE DE DATE INTERNAȚIONALE

1. M. Fulger, M. Tunaru, M. Mihalache, **D. Diniași**, A. Tudose, D. Petrescu, C. Ionescu, L. Popa, “Research Activities in the Frame of National Research Programme “NPP Circuits Chemistry”, *Nuclear* 2021, The 13th Annual

- International Conference on Sustainable Development through Nuclear Research and Education, May 26-28, 2021, Pitești, România, ISSN 2066-2955;
2. Călin, S.; **Diniași, D.**, Intergranular corrosion testing of 304 L stainless steel, Nuclear 2021, The 13th Annual International Conference on Sustainable Development through Nuclear Research and Education, May 26-28, 2021, Pitești, România, ISSN 2066-2955;

IV. PARTICIPARE LA MANIFESTĂRI TEHNICO-ȘTIINȚIFICE NAȚIONALE ȘI INTERNAȚIONALE

Conferințe naționale

1. **Diniași, D.**; Demetrescu, I.; Golgovici, F.; Fulger, M.; Tudose A., Corrosion susceptibility of materials used in CANDU systems, Conferința Națională Științifică de Toamnă a AOSR, 23-27 noiembrie 2020, on line
2. Aurelia Elena Tudose, Ioana Demetrescu, Florentina Golgovici, Manuela Fulger, **Diana Diniași**, “Coroziunea oțelului inox 310 H în apă în condiții agresive”, Conferința Națională Științifică de Toamnă a AOSR, 23-27 noiembrie 2020, on line.

Conferințe internaționale

1. **Diniași, D.**; Golgovici, F.; Fulger, M.; Tudose, A.; Alexandru, A.; Demetrescu, I., Comparative Evaluation of the Corrosion Performance of Two Chromium Coatings Deposited on Zy-4 Substrate, Scientific International Conference “Applications of Chemistry in Nanosciences and Biomaterials Engineering - NanoBioMat 2023”, 22 - 24 November, 2023, on line
2. **Diniași, D.**; Demetrescu, I.; Golgovici, F.; Butoi, B.; Tudose A.; Fulger, M., Researches on corrosion testing and characterization of protective coatings deposited on Zy-4 substrate, Scientific International Conference “Applications of Chemistry in Nanosciences and Biomaterials Engineering - NanoBioMat 2022 - Winter Edition”, 24 - 26 November 2022, on-line
3. Aurelia Elena Tudose, Ioana Demetrescu, Florentina Golgovici, Manuela Fulger, **Diana Diniași**, Cristina Surdu-Bob, Alexandru Anghel, Marius Bădulescu, Oana Brîncoveanu, “Improving Corrosion Resistance of 310 H Stainless Steel Candidate for Generation IV Reactors by Deposition of Chromium Nitride Ceramic Layers”, Virtual International Scientific Conference “Applications of Chemistry in Nanosciences and Biomaterials Engineering - NanoBioMat 2022 - Winter Edition”, 24 - 26 November 2022
4. **Diniași, D.**; Demetrescu, I.; Golgovici, F.; Fulger, F.; Surdu, C.; Anghel, A.; Bădulescu, M.; Tudose A., Application of TVA Coating Technology on Zy-4 Alloy and as-Received Cr Coating Characterization, Scientific International Conference “Applications of Chemistry in Nanosciences and Biomaterials Engineering - NanoBioMat 2021”, 25 - 26 JUNE, 2021, on line
5. Aurelia Elena Tudose, Ioana Demetrescu, Florentina Golgovici, Manuela Fulger, **Diana Diniași**, Cristina Surdu-Bob, Alexandru Anghel, Marius Bădulescu, “Electrochemical Investigation of Thin Cr_{Nx} Films Deposited on 310 H Stainless Steel by Thermoionic Vacuum Arc (TVA) Method”, Scientific International Conference

“Applications of Chemistry in Nanosciences and Biomaterials Engineering - NanoBioMat 2021”, 25 - 26 JUNE, 2021, on line

V. Cărți de specialitate

1. Fulger, M.; **Diniași D.**; Tudose, A., Oxidarea în apă la temperaturi supercritice a aliajelor austenitice de grad nuclear, 2023, București, Eikon, ISBN 978-606-49-0846-9

Bibliografie selectivă

- [1] M. Hirano, T. Yonomoto, M. Ishigaki, N. M. Y. Watanabe, Y. Sibamoto, T. Watanabe and K. Moriyama, "Insights from review and analysis of the Fukushima Daiichi accident," *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 49, p. 1–17, 2012.
- [2] D. Hussain, "Accident Tolerant Barriers for Fuel Rod Cladding in Nuclear Reactors," *Thesis, Department of Materials Science and Engineering, The University of Sheffield, UK*, 2020.
- [3] "State-of-the-Art Report on Light Water Reactor Accident-Tolerant Fuels," OECD-NEA, France, 2018.
- [4] P. Cantowine and B. Rand, "Irradiation Performance: Light Water Reactor Fuels in Encyclopedia of Nuclear Energy," *Elsevier*, vol. 2, pp. 377-391, 2021.
- [5] J. Krejci, J. Kabatova and e. al., "Development and testing of multicomponent fuel cladding with enhanced accidental performance," *Nuclear Engineering and Technology*, vol. 52, no. 3, pp. 597-609, 2020.
- [6] J. Thornton, "The microstructure of sputter-deposited coatings," *Journal of Vacuum Science and Technology A*, vol. 4, pp. 3059-3065, 1986.
- [7] R. Ozawa, K. Kaykham, A. Hiraishi, Y. Suzuki, N. Mori, T. Yaguchi, J. Itoh and S. Yamamoto, "Field emission from flat metal surfaces covered with Ba atoms," *Applied surface science*, vol. 146, pp. 162-168, 1999.
- [8] W. Li and D. Li, "Influence of surface morphology on corrosion and electronic behavior," *Acta materialia*, vol. 54, pp. 445-452, 2006.
- [9] A. Motta and e. a. Capolungo, "Hydrogen in zirconium alloys: A review," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 518, pp. 440-460, 2019.
- [10] J. Bischoff, C. Vauglin, C. Delafoy, P. Barberis, D. Perche and e. al., "Development of Cr-coated Zirconium Alloy Cladding for Enhanced Accident Tolerance," in *Top Fuel - Light Water Reactor (LWR) Fuel Performance Meeting*, 2016.
- [11] H. Ma, J. Yan and e. al., "Oxidation behaviour of Cr-coated zirconium alloy cladding in high-temperature steam above 1200C," *Materials Degradation*, 2021.
- [12] F. Iglesias, B. Lewis and e. al., "Clad coolant chemical interaction," NEA-NSC-R--2015-5, Nuclear Energy Agency of the OECD (NEA), 2015.
- [13] D. Diniasi, F. Golgovici and e. al., "Long term corrosion testing of Zy-4 in a LiOH solution under high pressure and temperature conditions," *Materials*, vol. 14, no. 16, p. 4586, 2021.
- [14] D. Diniasi, F. Golgovici and e. al., "Corrosion behavior of chromium coated Zy-4 cladding under CANDU primary circuit conditions," *Coatings*, vol. 11, no. 11, p. 1417, 2021.

- [15] A. Motta, M. Gomes da Silva and e. al., "Microstructural characterization of oxides formed on model Zr alloys using synchrotron radiation," *Journal of ASTM International*, vol. 5, no. 3, 2008.
- [16] A. Motta, A. Couet and R. Comstock, "Corrosion of Zirconium Alloys Used for Nuclear Fuel Cladding," *Annual Review of Materials Research*, vol. 45, pp. 311-343, 2015.
- [17] M. Tupin and F. e. a. Martin, "Hydrogen diffusion process in the oxide formed on zirconium alloys during corrosion in Pressurized Water Reactor conditions," *Corrosion Science*, vol. 116, pp. 1-13, 2016.
- [18] F. Garzarolli, "PWR Zr alloy cladding water side corrosion," *Advanced Nuclear Technology International*, 2012.
- [19] C. Huan, W. Xiaoming and Z. Ruiqian, "Application and Development Progress of Cr-Based Surface Coatings in Nuclear Fuel Element: I. Selection, Preparation, and Characteristics of Coating Materials," *Coatings*, vol. 10, p. 835, 2020.
- [20] IAEA-TECDOC-684, "Corrosion of zirconium alloys in nuclear power," International Atomic Energy Agency, Vienna, Austria, 1993.
- [21] Z. Duan, H. Yang, S. Kano, K. Murakami, Y. Satoh, Y. Takeda and H. Abe, "Oxidation and electrochemical behaviours of Al₂O₃ and ZrO₂ coatings on Zircaloy-2 cladding by thermal spraying," *Surface and Coatings Technology*, vol. 334, pp. 319-327, 2018.
- [22] S. Rezaee and G. Rashed, "Electrochemical and oxidation behaviour of yttria stabilized zirconia coating on zircaloy-4 synthesized via sol-gel process," *International Journal of Corrosion*, vol. 2013, p. 9, 2013.
- [23] J. Guilemany, J. Fernandez, J. Delgado, A. Benedetti and F. Climent, "Effects of thickness coating on the electrochemical behaviour of thermal spray Cr₃C₂-NiCr coatings," *Surface and coatings technology*, vol. 153, pp. 107-113, 2002.
- [24] R. Umretiya, B. Elward, D. Lee, M. Anderson, R. Rebak and J. Rojas, "Mechanical and chemical properties of PVD and Cold Spray Cr-coatings on Zircaloy-4," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 541, p. 152420, 2020.
- [25] J. Hazan, A. Gauthier, E. Pouillier and K. Shirvan, "Semi-integral LOCA test of cold-spray chromium coated zircaloy-4 accident tolerant fuel cladding," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 550, p. 152940, 2021.
- [26] D. Diniasi, F. Golgovici, A. Marin, A. Negrea, M. Fulger and I. Demetrescu, "Long-Term Corrosion Testing of Zy-4 in a LiOH Solution under High Pressure and Temperature Conditions," *Materials*, vol. 14, no. 16, 2021.