

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Оришича Д. В.

«Фазові і структурні перетворення при активованому воднем синтезі сплавів на основі цирконію», поданої на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 – Прикладна фізика та наноматеріали (Природничі науки)

Цирконій та його сплави, завдяки унікальному комплексу властивостей є основним конструкційним матеріалом активних зон атомних реакторів. Світова практика показала, що заміна цирконію в ядерних реакторах іншими металами зараз технічно та економічно неможлива. Також завдяки своїй високій стійкості проти корозії сплави на основі цирконію знаходять застосування в областях, не пов'язаних з ядерною енергетикою, наприклад, в медицині. Підвищення експлуатаційних властивостей сплавів на основі цирконію за рахунок легування оловом та ніобієм, широко використовується зараз при виробництві ядерних матеріалів, а сплавів, легованих титаном та ніобієм, використовується при виготовленні матеріалів, біосумісних із організмом людини. Це відбувається тому, що за рахунок відповідного легування та термо-механічної обробки у цих сплавах можна створити необхідну структуру із комплексом властивостей, які забезпечать певне використання цих матеріалів.

Традиційно, отримання необхідних структурних станів з відповідним комплексом фізико-механічних властивостей даних матеріалів досягається за допомогою складних і високовартісних технологій вакуумного лиття та термомеханічної обробки зливків, що значно підвищує собівартість кінцевого продукту. Ця проблема вимагає розробки нових методів виготовлення сплавів на основі цирконію відносно простими технологічними підходами.

Перспективним шляхом для вирішення даної проблеми є використання порошкових методів виготовлення сплавів з використанням гідриду цирконію в якості вихідного порошку. Порошковий метод синтезу дозволяє контролювати розмір зерен, уникати сегрегації елементів, покращувати однорідність структури та знизити собівартість продукції. Порошковий метод виготовлення цирконієвих сплавів також дозволяє регулювати об'єм пор в синтезованих сплавах, що, з однієї сторони, дозволяє підвищити

міцність конструкційних сплавів, а, з іншої, дозволяє оптимізувати величину модулю Юнга матеріалу. Тому створення бажаних фазово-структурних станів із контрольованим вмістом пор в сплавах цирконію, синтезованих за порошковими підходами, є важливою науковою та практичною задачею. Проте, особливості синтезу цирконієвих сплавів та вплив водню на процеси хімічної гомогенізації та активації спікання систем частинок на основі порошку гідриду цирконію, а також фазових перетворень та еволюції мікроструктури під час формування сплавів не було детально досліджено.

Тому метою дисертаційної роботи Оришича Д.В. є встановлення закономірностей формування структурно-фазових станів сплавів на основі цирконію при їх синтезі з багатокомпонентних систем наводнених порошків; визначення факторів і механізмів впливу на активацію спікання і гомогенізації для отримання однорідних сплавів визначеного фазового складу із контрольованим вмістом пор та фізико-механічними характеристиками, достатніми для практичного використання.

Робота виконана в рамках тематики держбюджетних науково-дослідних робіт, які фінансувались НАН України і проводилися у відділі фізики міцності та пластичності негомогенних металевих матеріалів Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України з 2012 по 2021 рік.

Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних джерел з 223 посилань. Обсяг дисертації складає 185 сторінок.

**У вступі** викладено тему, актуальність та наукову новизну дисертаційної роботи, а також мету та основні завдання досліджень.

**У першому розділі** наведено аналітичний огляд літературних даних, присвячений існуючим сплавам та перспективним композиціям на основі цирконію, методам їх отримання та факторам, що визначають комплекс їх фізико-механічних характеристик.

Показано, що використання гідридів цирконію та титану, як стартових порошкових частинок, є перспективним для синтезу сплавів на основі цих металів із необхідним фазовим складом, мікроструктурою та комплексом фізико-механічних характеристик. Дисертантом зроблено висновок, що успішне застосування гідридного підходу вимагає проведення систематизованих досліджень фазових перетворень і ефектів, що їх супроводжують, а також закономірностей еволюції структури при



вакуумному нагріванні гетерогенних сумішей, що містять різні легувальні домішки.

**У другому розділі** описано методики експериментальних досліджень та використані матеріали. Було використано наступні методи досліджень властивостей одержаних об'єктів: рентгенівська дифракція, оптична та растрова мікроскопія, EDX аналіз, дилатометрія, тощо. Використаний в роботі комплекс методів досліджень є достатнім для отримання достовірних експериментальних даних, які відповідають поставленим в роботі задачам.

**У третьому розділі** описано результати досліджень еволюції фазового складу та мікроструктури під час синтезу низьколегованих  $\alpha$ -сплавів Zr-1,5Sn та Zr-1Nb із сумішей на основі гідриду цирконію з додаванням частинок відповідних металів. Показано, що кожен з вказаних легувальних елементів, які суттєво відрізняються точками плавлення, дифузійною рухливістю та  $\alpha$  і  $\beta$  стабілізуючою дією на кристалічну ґратку цирконію, вносить характерні особливості в процес формування сплавів даним методом.

Дисертантом було показано, що фазове перетворення гідриду цирконію в метал створює цирконієву матрицю з великою кількістю дефектів, що активує її реакцію з рідким оловом, утворюючи тверді інтерметаліди на проміжних стадіях хімічної гомогенізації. Показано, що при нагріванні до температур існування  $\beta$ -Zr дифузія, активована фазовим перетворенням  $ZrH_2$  в метал, прискорює процеси хімічної гомогенізації із швидким розчиненням інтерметалідних фаз і формуванням однорідного твердого розчину Zr-Sn та консолідації частинок із утворенням масивного сплаву.

Було показано, що шляхом зменшення загальної пористості сплаву є підвищення дисперсності вихідних частинок Sn і їх рівномірний розподіл в матриці Zr. Це сприяло збільшенню питомої площі поверхні утворених пор, їх кращому заліковуванню і дозволило досягти густини сплаву  $6,37 \text{ г/см}^3$  (97,3% від теоретичного значення).

Показано, що використання порошкового гідриду цирконію забезпечує досить легке досягнення малопористих станів у сплавах Zr-1Nb (густина 99% від теоретичного значення), а оптимізацією розмірів частинок, термічних та часових параметрів синтезу, досягнуто достатньої однорідності сформованого твердого розчину. Однак, було визначено, що хімічна і структурна однорідність сплаву може бути досягнута лише при проведенні

синтезу при температурах, суттєво вищих за  $1000^{\circ}\text{C}$ , через низьку швидкість дифузійного розчинення частинок ніобію в цирконієвій матриці.

Випробування на розтяг сплавів з оптимізованою мікроструктурою (мінімізованим вмістом пор та повною мікроструктурною однорідністю) показали, що їх показники міцності і пластичності є порівняними із відповідними показниками цих матеріалів, отриманих за стандартними технологіями: для синтезованого сплаву Zr-1,5Sn досягнуто межі міцності 561 МПа, при видовженні 12-13%, для сплаву Zr-1Nb – 605 МПа, 14-19% відповідно.

У четвертому розділі було досліджено основні закономірності формування структурно-фазових станів при синтезі високолегованих сплавів системи Zr-Ti-Nb, на прикладі двох композицій 59Zr-19Ti-22Nb та 35Zr-39Ti-26Nb (мас.%). Було встановлено, що при використанні в якості стартових матеріалів сумішей частинок  $\text{ZrH}_2 + \text{TiH}_2 + \text{Nb}$  синергетична дія двох гідридів (Zr і Ti) забезпечує активоване формування титан-цирконієвої матриці ще під час нагрівання та десорбції водню, в той час як рівномірний розподіл в матриці ніобію вимагає тривалих (3-4 годин) витримок при температурах  $1250-1350^{\circ}\text{C}$ . Було сформовано однорідні тверді розчини, що мають задану однофазну  $\beta$  ОЦК структуру Zr. Однак величину остаточної пористості на рівні 6-11% не вдалось знизити зміною параметрів процесу синтезу. Додатковими дилатометричними дослідженнями і розрахунками було показано, що збільшення об'ємної частки пустот в сплавах пов'язане із кардинальною відміною у термічній дилатації частинок ніобію та гідриду ніобію (незначне розширення) та гідридів Ti та Zr (суттєве зменшення об'єму), що приводить до порушення інтегральної цілісності спресованої системи при нагріванні.

Здобувачем зроблено висновок, що потенційним шляхом зниження об'ємної частки пор є використання у стартових сумішах виключно наводнених порошкових частинок, а саме введення ніобію у суміші у вигляді частинок наводнених лігатур Zr-Nb та Ti-Nb, які демонструють подібність об'ємних ефектів під час десорбції з них водню.

Було показано, що наводнені лігатури при нагріванні на стадії десорбції з них водню проявляють об'ємні ефекти, подібні до гідридів цирконію і титану, що сприяє збереженню інтегральної цілісності



спресованих систем і суттєвій активації їх усадки, а отже, зменшенню об'єму пор між частинками, у порівнянні з випадком, коли використано порошковий ніобій. Також використання лігатур забезпечує створення більш рівномірних дифузійних потоків при розвитку хімічної гомогенізації, що прискорює досягнення мікроструктурної однорідності та знижує негативний прояв ефекту Френкеля.

Сплави, синтезовані Оришичем Д.В. за новою технологією забезпечують зменшення пористості у 3 рази (до 1-2%), що приводить до зростання величини міцності на 25-30% та видовження на 60-70%.

Оришичем Д.В. також було розроблено двостадійну методику переробки Zr-Ti-Nb сплавів із незадовільними властивостями (висока пористість, неоднорідний розподіл хімічних елементів, тощо). Ця методика полягає у повторному наводненні пористих неоднорідних сплавів які, завдяки окрихченню при насиченні воднем, легко переводяться у наводнений легований порошок заданої дисперсності, при диспергуванні якого, одночасно відбувається хаотичне перемішування його частинок. Це забезпечує вирівнювання концентрації легувальних елементів в системі та, відповідно, більш рівномірні дифузійні потоки при повторному синтезі.

**У п'ятому розділі** було досліджено вплив гарячої та холодної деформацій на еволюцію мікроструктури та характеристики  $\beta$  сплавів системи Zr-Ti-Nb. Показано, що холодна деформація прокатуванням не забезпечує суттєвого впливу на мікроструктуру синтезованих  $\beta$  сплавів системи Zr-Ti-Nb по причині їх передчасного руйнування внаслідок негативного впливу залишкових пор як концентраторів напружень. З іншого боку, методами гарячого пресування було досягнуто практично безпористих станів сплавів 59Zr-19Ti-22Nb та 35Zr-40Ti-25Nb, що дозволило суттєво підвищити комплекс їх механічних характеристик. Зокрема твердість зросла з 159-185 HV до 291-298 HV, міцність – до 945 МПа, одночасно модуль Юнга підвищився з 55 ГПа до 61-72 ГПа.

Здобувачем було показано, позитивний вплив на утворення необхідних структурно-фазових станів сплавів Zr-Ti-Nb, інтенсивної деформації крутінням під високим тиском, яка на відміну від деформації волочінням не приводить до утворення  $\omega$  фази, яка підвищує модуль пружності матеріалу, При інтенсивної деформації крутінням під високим тиском забезпечується

формування практично безпористих станів, ефективно подрібнення зерен до 200-500 нанометрів та підвищення твердості з 150-200 HV в синтезованому стані до 300-350 HV після деформаційної обробки.

Наприкінці оригінальних розділів автор навів 6 висновків, які відображають усі найбільш вагомні результати роботи та сформулював положення, які визначають її наукову новизну:

1. Встановлено загальні закономірності фазових перетворень та формування мікроструктури сплавів систем Zr-Sn, Zr-Nb, Zr-Ti-Nb при їх синтезі із гетерогенних сумішей на основі гідриду цирконію. Встановлено вплив частинок, що містять легувальні елементи (Sn, Nb, Ti), на процеси формування масивних хімічно і мікроструктурно однорідних цирконієвих сплавів.
2. На прикладі синтезу сплаву Zr-1,5Sn показано, що формування рідкої фази  $\alpha$ -стабілізатора олова в процесі синтезу є чинником утворення додаткових пор, при диспергуванні стартових частинок олова більша питома поверхня пор, утворених на місці рідкої фази, сприяє їх кращому заліковуванню. При додаванні  $\beta$ -стабілізатора ніобію синтез відбувається повністю твердофазним шляхом, але проблемним моментом є низька швидкість дифузійного розчинення в цирконії частинок ніобію, що вимагає температур синтезу не нижче 1200°C для досягнення хімічної однорідності сплавів Zr-Nb.
3. При синтезі високолегованих  $\beta$  сплавів системи Zr-Ti-Nb було встановлено, що присутність значної кількості частинок ніобію в порошковій системі спричиняє підвищений вміст пор в кінцевих сплавах. В основі даного явища є невідповідність об'ємних ефектів між частинками ніобію та частинками гідридів  $ZrH_2$  і  $TiH_2$  на стадії десорбції водню з обох гідридів, що веде до порушення інтегральності спресованої системи частинок, та подальшому прояві ефекту Френкеля при розвитку дифузійно-контрольованої хімічної гомогенізації системи.
4. Встановлено, що шляхом зниження пористості високолегованих  $\beta$  сплавів системи Zr-Ti-Nb є використання гетерогенних сумішей, що складаються виключно з наводнених порошків, зокрема, при введенні ніобію у вигляді частинок наводнених лігатур систем Zr-Nb та Ti-Nb. Однакова поведінка наводнених частинок при їх компактуванні та подібні об'ємні ефекти під



час вакуумного нагрівання на стадії десорбції водню забезпечують збереження інтегральності системи частинок та зниження об'ємної частки пор, що суттєво підвищує механічні властивості синтезованих сплавів.

5. Для досягнення повністю однорідних структурних станів із низькою об'ємною часткою пор при використанні легувальних елементів, що характеризуються низькою швидкістю дифузійного розчинення в цирконієвій матриці, або при неможливості використання достатньо дисперсних частинок, запропонована двохстадійна схема синтезу з використанням тимчасового легування матеріалу воднем, яка забезпечує отримання структурних станів з бажаною однорідністю та високою відносною густиною.
6. Показано, що в умовах розвитку коалесценції пор на фінальній стадії синтезу, отримати практично безпористі стани синтезованих сплавів на основі цирконію можна, застосовуючи додаткове холодне та гаряче деформування, що є ефективним методом для модифікації їх мікроструктури та підвищення механічних характеристик.

#### **Практичне значення отриманих результатів.**

1. Розроблено режими та визначено технологічні параметри синтезу з багатокомпонентних систем наводнених порошків низьколегованих  $\alpha$ -цирконієвих сплавів, що використовуються в ядерній енергетиці, та високолегованих  $\beta$  сплавів системи Zr-Ti-Nb з низьким модулем Юнга для медичного використання.
2. Встановлено механізми регулювання кінцевої пористості в синтезованих сплавах системи Zr-Ti-Nb, що забезпечує отримання бажаних структурних станів із регульованою об'ємною часткою та розмірами пор, та, відповідно, комплексом фізико-механічних характеристик, в залежності від умов та вимог до їх практичного використання.
3. Згідно визначених оптимізованих параметрів отримано низьколеговані  $\alpha$ -сплави та високолеговані  $\beta$ -сплави на основі цирконію з механічними характеристиками, достатніми для їх практичної експлуатації в ядерній енергетиці та в медицині.

#### **Достовірність наукових положень, висновків та рекомендацій.**

Достовірність експериментальних результатів визначається використанням сучасних добре відомих структурних методів досліджень:

рентгенівського аналізу; методами оптичної та скануючої електронної мікроскопії з EDX аналізом. Вимірювання розмірів частинок вихідних порошків здійснювалося за допомогою ситового аналізу та методів лазерної дифракції. Для дослідження об'ємних ефектів під час синтезу використано високотемпературну дилатометрію. Для оцінки фізико-механічних характеристик синтезованих матеріалів визначали їх густину гідростатичним способом, вимірювали модуль Юнга методом резонансних коливань, а також проводили випробування на твердість за Віккерсом та розтяг при кімнатній температурі. Наведені в дисертаційній роботі результати узгоджуються з існуючими положеннями фізики металів та літературними даними.

### **Особистий внесок здобувача.**

Основні експериментальні дані даної роботи було отримано здобувачем особисто або за безпосередньої його участі. Зокрема, ним проведено: аналіз літературних даних, розробку методики проведення експерименту, підготовку експериментальних зразків, дилатометричні дослідження, металографічні дослідження, вимірювання модуля Юнга та твердості синтезованих сплавів.

### **Апробація результатів дисертації**

За результатами дослідження опубліковано 13 наукових праць, у тому числі 7 статей у наукових фахових виданнях (з них 4 статі у виданнях іноземних держав, 3 у виданнях України, включених до міжнародних наукометричних баз), 6 тез доповідей в збірках матеріалів конференцій.

### **Зауваження до змісту та тексту дисертації.**

Незважаючи на сукупність оригінальних і важливих результатів до роботи є ряд зауважень і побажань.

1. У дисертаційній роботі вказується, що прискорення синтезу сплаву Zr-1.5Sn обумовлено дією механізму рідкофазного спікання, однак не вказано ні метод визначення типу механізму, за яким відбувається синтез, ані наведено тип механізму, за яким відбувається синтез вихідного порошкового матеріалу.
2. Для остаточного вирішення позитивності нової технології виготовлення сплавів наведених значень міцності та твердості недостатньо, необхідно було навести також дані по циклічному



навантаженню. Відсутні похибки вимірювання параметрів міцності та твердості. Наприклад, Рис. 4.25, Рис. 4.6, Табл. 3.1, 5.1.

3. Термін «інтегральність системи» не відповідає змісту тексту. Краще було б «інтегральна цілісність системи».
4. При наведених масштабах дилатометричних кривих (Рис. 4.12) важко зробити висновки щодо об'ємних ефектів при нагріванні ніобію та наводненого ніобію, які є суттєво меншими від об'ємних ефектів інших складових порошкової системи.
5. Робота містить деяку кількість недоліків та помилок редакційного характеру.

Проте, зроблені зауваження не впливають на загальну позитивну оцінку роботи Оришича Д.В. Матеріали дисертаційної роботи відображені у провідних фахових наукових журналах і пройшли апробацію на міжнародних та республіканських конференціях. Дисертаційна робота представляє завершену кваліфікаційну працю в області прикладної фізики, яка базується на великому об'ємі достовірних експериментальних матеріалів, отриманих здобувачем особисто або за безпосередньої його участі. Матеріали дисертаційної роботи є новими й оригінальними та повністю відповідають вимогам до дисертацій на здобуття ступеня доктора філософії, а її автор Оришич Д.В. заслуговує на присудження наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 105 – прикладна фізика та наноматеріали (природничі науки).

Старший науковий співробітник  
відділу фізичного матеріалознавства  
Донецького фізико-технічного інституту  
ім. О.О.Галкіна НАН України,  
старший дослідник, к.ф.-м.н.

І.А. Даніленко

Підпис І.А. Даніленка засвідчую:

Вчений секретар

Донецького фізико-технічного інституту ім. О.О. Галкіна  
Національної академії наук України (м.Київ)  
кандидат технічних наук



В.Ю. Дмитренко