

АНОТАЦІЯ

Оришич Д. В. Фазові і структурні перетворення при активованому воднем синтезі сплавів на основі цирконію. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії із спеціальності 105 – прикладна фізика та наноматеріали, Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ, 2021.

Дисертаційна робота присвячена встановленню загальних закономірностей синтезу сплавів цирконію з багатокомпонентних систем наводнених порошків, факторів і механізмів впливу на процеси синтезу для отримання структурно-фазових станів сплавів, фізико-механічні характеристики яких достатні для практичного використання в ядерній енергетиці та в медицині.

Досліджено еволюцію фазового складу та мікроструктури під час синтезу низьколегованих сплавів Zr-1,5Sn та Zr-1Nb з α -ГЩУ структурою із сумішей на основі гідриду цирконію з додаванням частинок відповідних металів. Водень, який в задіяному підході є тимчасовим легувальним елементом до цирконію, виходить з кристалічної ґратки металу під час вакуумного нагрівання в процесі синтезу. Фазове перетворення $ZrH_2 \rightarrow Zr + H_2$ забезпечує утворення високодефектного стану дегідрованої цирконієвої матриці, що суттєво активує дифузійні процеси та прискорює формування однорідних сплавів. Показано, що кожен з вказаних легувальних елементів, які суттєво відрізняються своїми точками плавлення, дифузійною рухливістю та α і β стабілізуючою дією на кристалічну ґратку цирконію, вносить характерні особливості в процес формування сплавів даним методом. Зокрема, синтез сплаву Zr-1,5Sn відбувається за участю рідкої фази легкоплавкого олова та з тимчасовим формуванням твердих інтерметалідів на стадії хімічної гомогенізації системи. Сплав Zr-1Nb синтезується виключно твердофазним шляхом в

області існування неперервних твердих розчинів Zr-Nb з β -ОЦК структурою. Активація цирконієвої матриці фазовим перетворенням гідрид-метал забезпечує досягнення малопористих станів (з густиною на рівні 99% від теоретичного значення), незважаючи на це, низька швидкість дифузійного розчинення частинок ніобію в цирконії робить проблемним досягнення хімічної і мікроструктурної однорідності сплаву. В обох сплавах при охолодженні від температур синтезу відбувається $\beta \rightarrow \alpha$ перетворення, проте сплави відрізняються температурою перетворення, кількістю зародків α пластин та швидкістю їх росту, тому сформована пластинчаста мікроструктура сплаву Zr-1Nb є суттєво дисперснішою, ніж сплаву Zr-1,5Sn.

Сформовані фазово-структурні стани синтезованих сплавів мають механічні властивості, порівняні із відповідними показниками цих матеріалів, отриманих за стандартними технологіями.

Встановлено основні закономірності формування структурно-фазових станів при синтезі високолегованих сплавів системи Zr-Ti-Nb, основні дослідження проведено на прикладі двох композицій 59Zr-19Ti-22Nb та 35Zr-39,5Ti-25,5Nb (мас.%). З сумішей гідриду цирконію, гідриду титану та частинок ніобію сформовано однорідні тверді розчини, що мають задану однофазну β ОЦК структуру, яка зберігається в процесі охолодження до кімнатної температури. Характерною проблемною особливістю цих сплавів є збереження в них під час синтезу підвищеного вмісту залишкових пор (6-11%), який не вдалося суттєво знизити зміною параметрів процесу (розміри частинок, умови їх пресування, температурно-часові умови синтезу). Додаткові експерименти встановили, що підвищена об'ємна частка залишкових пор в цих сплавах пов'язана із присутністю в їх складі значної кількості ніобію. Хоча отримані фазово-структурні стани синтезованих сплавів (однофазний β ОЦК стан та значна частка пор) забезпечують досягнення знижених модулів Юнга (55-56 ГПа), що є необхідною вимогою до сплавів-матеріалів імплантатів для їх механічної сумісності із кістковою тканиною, підвищена пористість веде до деградації характеристик міцності та пластичності.

З досліджень об'ємних ефектів під час нагрівання окремих наводнених і ненаводнених компонентів порошкових систем зроблено висновок, що на стадії десорбції водню відбувається збільшення об'ємної частки пустот в сумішах частинок. Причиною цього є принципово різні об'ємні ефекти складових сумішей: частинки обох гідридів ZrH_2 та TiH_2 демонструють зменшення об'єму в температурному інтервалі десорбції з них водню, а ненаводнені частинки ніобію - слабе термічне розширення. Невідповідність об'ємних ефектів між компонентами сумішей під час десорбції водню викликає руйнування зв'язків між частинками з утворенням пор в спресованій системі, що особливо проявляється при значному вмісті частинок ніобію, будучи головною причиною підвищеної пористості при синтезі високолегованих сплавів.

При подальшому підвищенні температури до 1000-1250 °С, коли активується дифузія і розвивається хімічна гомогенізація, різниця дифузійних потоків між компонентами системи веде до прояву ефекту Френкеля, вносячи додатковий вклад у збільшення пористості.

З встановлених механізмів формування пор при синтезі високолегованих сплавів Zr-Ti-Nb зроблено висновок, що потенційним шляхом зниження об'ємної частки пор є використання у стартових сумішах виключно наводнених порошкових частинок, які демонструють подібність об'ємних ефектів під час десорбції водню. Це має забезпечити збереження інтегральності спресованої системи частинок не збільшуючи розміри пустот між ним.

Використання частинок наводненого ніобію разом із гідридами цирконію і титану в процесах синтезу не дало бажаного зниження вмісту пор в кінцевих сплавах Zr-Ti-Nb, що пояснюється недостатньою стабільністю гідридної фази ніобію, яка втрачає водень у вакуумі ще при кімнатній температурі. Значно ефективнішим є введення ніобію у суміші у вигляді частинок наводнених лігатур Zr-Nb та Ti-Nb.

Вказані наводнені лігатури при нагріванні на стадії десорбції з них водню проявляють об'ємні ефекти, подібні до гідридів цирконію і титану, це сприяє збереженню інтегральності спресованих систем і суттєвій активації їх спікання, а отже, зменшенню об'єму пустот між частинками, у порівнянні з випадком, коли

використано порошковий ніобій. Крім того, використання лігатур забезпечує створення більш рівномірних дифузійних потоків при розвитку хімічної гомогенізації, що прискорює досягнення мікроструктурної однорідності та знижує негативний прояв ефекту Френкеля. Це дозволило зменшити об'ємну частку залишкових пор у сплавах Zr-Ti-Nb до 1-2%, і, відповідно, суттєво покращити комплекс показників міцності та пластичності синтезованих сплавів.

Альтернативним методом досягнення бажаних структурних станів для сплавів даної системи є розроблена двостадійна схема синтезу з використанням водневого впливу на матеріал. Цей підхід забезпечує досягнення однорідності сплаву та зниження об'ємної частки пор в ньому при неможливості використання лігатур або при неможливості достатньої диспергізації частинок елементів, що мають низьку дифузійну рухливість (наприклад, ніобію). Двостадійну схему було апробовано на прикладі синтезу сплавів $59\text{Zr}-19\text{Ti}-22\text{Nb}$ та $35\text{Zr}-39,5\text{Ti}-25,5\text{Nb}$ з використанням великих частинок ніобію (близько 100 мкм) та температури синтезу 1250 °C, що при одностадійному синтезі не забезпечує однорідності та зниження об'ємного вмісту пор менше 6-11%. На першій стадії двостадійного підходу багатокомпонентні системи $\text{ZrH}_2+\text{TiH}_2+\text{Nb}$ перетворюються на частково гомогенізований пористий сплав, після чого цей матеріал знову наводнюється і, завдяки окрихченню при насиченні воднем, легко переводиться у наводнений легований порошок заданої дисперсності, при диспергізації якого одночасно відбувається хаотичне перемішування його частинок. Використання наводнених легуваних частинок Zr-Ti-Nb на другій стадії синтезу забезпечує вирівнювання концентрації легувальних елементів в системі та, відповідно, більш рівномірні дифузійні потоки, а водень як тимчасовий легувальний елемент, знову дає вклад в активацію дифузії. Усі ці фактори підвищують швидкість дифузійного перерозподілу елементів, формуючи однорідні структурно-фазові стани із зниженою об'ємною часткою пор.

На завершальних етапах синтезу заліковування пор унеможливорюється у зв'язку з розвитком альтернативних процесів їх коалесценції, тому з метою формування безпористих станів було досліджено вплив гарячої та холодної

деформації на еволюцію мікроструктури та характеристики β -ОЦК сплавів системи Zr-Ti-Nb.

Показано, що холодна деформація прокатуванням не забезпечує суттєвого впливу на мікроструктуру синтезованих сплавів системи Zr-Ti-Nb з причини їх передчасного руйнування внаслідок негативного впливу залишкових пор як концентраторів напружень.

Досліджено потенціал впливу інтенсивного деформування при кімнатній температурі методом крутіння під високим тиском для модифікації мікроструктури та характеристик синтезованих сплавів Zr-Ti-Nb. На відміну від деформації волочінням, при якій відбувається утворення ω фази, що підвищує модуль пружності матеріалу, інтенсивна деформація крутінням під високим тиском не змінює однофазний β стан матеріалу. При цьому забезпечується ефективне подрібнення мікроструктури до розмірів зерна 200-500 нм, формування практично безпористих станів та підвищення твердості з 150-200 HV (в синтезованому стані) до 300-350 HV (після деформаційної обробки).

Методами гарячого пресування було досягнуто практично безпористих станів сплавів 59Zr-19Ti-22Nb та 35Zr-39,5Ti-25,5Nb, що дозволило суттєво підвищити комплекс їх механічних характеристик. Зокрема твердість зросла з 159-185 HV до 291-298 HV, міцність – до 945 МПа; одночасно, формування безпористих структур підвищує модуль Юнга з 55 ГПа до 61-72 ГПа.

Порівняльно досліджено процеси синтезу α -ГЩУ сплавів Zr-1,2Sn-1Nb-0,4Fe та Zr-1,2Bi-1Nb-0,4Fe, їх деформаційну поведінку і опір повзучості під впливом навантаження при високих температурах. Сплави системи Zr-Nb-Sn-Fe використовуються у конструкційних елементах ядерних реакторів для виготовлення ТВЕЛів, оскільки такі матеріали мають вищу міцність та кращий опір до високотемпературної повзучості в умовах експлуатації, ніж сплав Zr-1Nb, який широко застосовується для цієї ж мети. Заміну α -стабілізатора олова в сплаві системи легування Zr-Nb-Sn-Fe на нейтральний зміцнювальний елемент вісмут було проведено з метою дослідження впливу такої заміни на деформаційну поведінку

сплавів при навантаженнях та температурах, що імітують умови їх практичного використання.

Деформаційна поведінка обох синтезованих сплавів в умовах навантаження при 750-850 °C показала їх достатній опір високотемпературній повзучості. Випробування довели, що дещо вища пористість сплаву Zr-1Nb-1,2Bi-0,4Fe (4,7%) є причиною його незначно вищої швидкості деформації на початковому етапі, ніж сплаву Zr-1Nb-1,2Sn-0,4Fe (пористість 4,0%). Проте, зниження вмісту пор після досить тривалих (більше 2100 с) витримок забезпечує більш високу деформаційну стійкість сплаву з вісмутом, ніж сплаву з оловом. Ці результати свідчать про перспективність заміни олова на вісмут в сплавах даного класу для досягнення достатніх експлуатаційних характеристик.

Для зменшення вмісту пор та модифікації структури обох синтезованих сплавів ефективним є гаряче деформування, ступені деформування 70–75% забезпечують зниження об'ємної частки пор в цих сплавах з 4-4,7% до 0,3-0,5%.

Ключові слова: Низьколеговані та високолеговані цирконієві сплави, синтез, багатокомпонентні системи наводнених частинок, об'ємні ефекти, мікроструктура, фазовий стан, механічні характеристики.

SUMMARY

Oryshych D. V. Phase and structural transformations on hydrogen-activated synthesis of zirconium-based alloys. – Qualification scientific work as a manuscript.

Dissertation for Ph. D. degree (physical and mathematical sciences) on specialty 105 – Applied physics and nanomaterials, G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine, Kyiv, 2021.

The dissertation deals with the establishment of general laws of zirconium alloys synthesis using multicomponent systems of hydrogenated powders, factors and mechanisms of influence on synthesis processes. The goal was obtaining structural-phase states of alloys ensuring physical and mechanical characteristics which are sufficient for practical use of synthesized materials in nuclear energy and medicine.

The evolution of the phase composition and microstructure during the synthesis of Zr-1,5Sn and Zr-1Nb alloys with α -HCP structure produced from powder blends based on zirconium hydride with the addition of particles of the corresponding metals was studied. In the approach hydrogen is a temporary alloying element to zirconium and leaves the metal crystal lattice during vacuum heating. The phase transformation of $\text{ZrH}_2 \rightarrow \text{Zr} + \text{H}_2$ provides the formation of a highly defective state of the dehydrogenated zirconium matrix, which significantly activates diffusion processes and accelerates the formation of homogeneous alloys. It was shown that each of noted alloying elements, with different melting points, diffusion mobility and α and β stabilizing effect on the crystal lattice of zirconium, has specific influence on alloy synthesis. For example, there was observed the liquid phase of low-melting tin and temporary formation of solid intermetallics at the stage of chemical homogenization in Zr-1,5Sn alloy. On the other hand, Zr-1Nb alloy is synthesized by the solid-state path in the phase field of continuous solid solutions of Zr-Nb which have β -BCC structure. Activation of the zirconium matrix by phase transformation from hydride to metal ensures the achievement of low-porosity states (with a density of 99% of theoretical value), but low diffusion dissolution rate of niobium particles in zirconium makes difficult to achieve chemical and microstructural homogeneity. In both alloys during cooling from the synthesis temperatures $\beta \rightarrow \alpha$ transformation occurs, but the alloys differ in

the transformation temperature, the number of α nuclei and their growth rate. That's why lamellar microstructure of Zr-1Nb is significantly more dispersed than Zr-1,5Sn.

These phase-structural states of the synthesized alloys have mechanical properties comparable to the properties of corresponding materials produced with standard technologies.

The main regularities of formation of structural-phase states on the synthesis of highly-alloyed Zr-Ti-Nb alloys are established. The main researches are performed taking two compositions 59Zr-19Ti-22Nb and 35Zr-39,5Ti-25,5Nb (wt.%). It were formed homogeneous solid solutions with β BCC structure from mixtures of zirconium hydride, titanium hydride and niobium particles. It was shown that single β phase is stable at room temperature. A special problem feature of synthesized alloys is the preservation of increased residual porosity (6-11%), which could not be significantly reduced by changing the process parameters (particle size, conditions of their compaction, temperature-time synthesis conditions). Additional experiments have shown that the increased volume fraction of residual pores in these alloys is due to the presence of significant amounts of niobium in their composition. The obtained phase-structural states of the synthesized alloys (single-phase β BCC state and a significant proportion of pores) ensure the achievement of reduced Young's modulus (55-56 GPa) which is necessary for mechanical compatibility of alloys with bone tissue. On the other hand, increased porosity leads to the degradation of the characteristics of strength and ductility.

The volume changes during heating of individual hydrogenated and non-hydrogenated components of powder systems were studied. It was shown that at the hydrogen desorption stage there is an increase in the volume fraction of voids in the compacted powder blends. The reason for this is the fundamentally different volume changes of the blend constituents: the particles of both hydrides ZrH_2 and TiH_2 show a decrease in volume in the temperature range of desorption of hydrogen. But non-hydrogenated niobium particles show a weak thermal expansion. The mismatch of the volume changes between the components of the mixtures during hydrogen desorption causes the destruction of the bonds between the particles with the formation of pores in the

compacted system. This is especially evident at high content of niobium particles. This fact is a main cause of increased porosity formed during the synthesis of alloys.

With a further increase in temperature to 1000-1250 °C, when diffusion and chemical homogenization are activated, the difference in diffusion fluxes between the components of the powder system leads to the Frenkel effect (Kirkendall's porosity). This factor makes an additional contribution to increased porosity.

The established mechanisms of pore formation on the synthesis of highly-alloyed Zr-Ti-Nb alloys allowed to conclude that a potential way to reduce the residual porosity is the use of hydrogenated powder particles only in starting powder blends. Such particles demonstrate similar volume changes during hydrogen desorption. This should ensure the integrity of the particle system without increasing the size of the voids between particles.

The usage of hydrogenated niobium particles along with zirconium and titanium hydrides in the synthesis processes did not give the desired decrease in the pore content in the synthesized Zr-Ti-Nb alloys. It can be explained by insufficient stability of the niobium hydride phase, which loses hydrogen in vacuum at room temperature. The niobium addition in the mixture as the hydrogenated Zr-Nb and Ti-Nb master alloys is much more effective.

The hydrogenated master alloy particles exhibit volumetric effects similar to zirconium and titanium hydrides at the hydrogen desorption stage. It helps to preserve the integrity of the compacted systems and significantly activate their sintering. This leads to reduction of the voids between particles, compared with case when niobium powder is used. In addition, the use of master alloys provides a more equable diffusion fluxes during chemical homogenization process, which accelerates the achievement of microstructural homogeneity and reduces the negative effect of the Kirkendall's porosity forming. This allowed to reduce the volume fraction of residual pores in Zr-Ti-Nb alloys to 1-2%, and, so significantly improve the set of strength and ductile characteristics of the synthesized alloys.

An alternative method of achieving the desired structural states for the alloys of this system is a two-stage scheme of synthesis with using hydrogen impact on the material. This approach ensures the homogeneity of the alloys and reduces the volume fraction of pores. This method can be used when it is impossible to use master alloys particles or sufficiently dispersed the particles of elements with low diffusion mobility (e.g., niobium). The two-

stage scheme was tested on the example of synthesis of 59Zr-19Ti-22Nb and 35Zr-39,5Ti-25,5Nb alloys using large niobium particles (about 100 μm) and synthesis temperature at 1250 °C, which does not provide achievement of homogeneity and reduction of pore volume content less than 6-11% at one-stage synthesis. In the first stage of the two-stage approach, the multicomponent $\text{ZrH}_2 + \text{TiH}_2 + \text{Nb}$ systems are converted into a partially homogenized porous alloy. Then this material is re-hydrogenated and easily milled into a hydrogenated prealloyed powder owing to hydrogen embrittlement. The use of hydrogenated prealloyed Zr-Ti-Nb particles in the second stage of synthesis promotes more uniform distribution of the alloying elements in the system and consequently, more uniform diffusion flows. Also hydrogen as a temporary alloying element, contributes to diffusion activation again. All these factors increase the rate of diffusion redistribution of elements, forming homogeneous structural-phase states with a reduced volume fraction of pores.

At the final stages of synthesis, pore healing is impossible due to the development of alternative processes of their coalescence. So there was studied the influence of hot and cold deformation on the evolution of the microstructure and characteristics of β -BCC alloys of the Zr-Ti-Nb system for the purpose of poreless states formation.

It was shown that cold deformation by rolling does not provide a significant effect on the microstructure of the synthesized Zr-Ti-Nb alloys due to the negative effect of residual pores as stress concentrators and premature material fracture.

The potential effect of intense deformation at room temperature by high pressure torsion was investigated for modification of the microstructure and characteristics of synthesized Zr-Ti-Nb alloys. The intensive deformation by torsion under high pressure does not change the single-phase β state of the material as opposed to the deformation by drawing, which leads to formation of the ω phase, which increases the elastic modulus of the material. This provides effective microstructure grinding to grain sizes of 200-500 nm, the formation of almost non-porous states and increase the hardness from 150-200 HV (in the synthesized state) to 300-350 HV (after deformation treatment).

Poreless microstructures of 59Zr-19Ti-22Nb and 35Zr-39,5Ti-25,5Nb alloys were also achieved by methods of hot pressing. It allowed to increase complex of mechanical properties: the hardness increased from 159-185 HV to 291-298 HV, strength – up to

945 MPa. At the same time, the formation of nonporous structures increases the Young's modulus from 55 GPa to 61-72 GPa.

The processes of synthesis of α -HCP of Zr-1,2Sn-1Nb-0,4Fe and Zr-1,2Vi-1Nb-0,4Fe alloys, their deformation behavior and creep resistance under the influence of load at high temperatures are comparatively investigated. Zr-Nb-Sn-Fe alloys are used in the structural parts of nuclear reactors, because such materials have higher strength and better resistance to high-temperature creep comparing to Zr-1Nb alloy, which is widely used for the same purpose. The replacement of the α -stabilizer Sn in the Zr-Nb-Sn-Fe alloy with a neutral reinforcing element bismuth was carried out to study the effect of such replacement on the deformation behavior at loads and temperatures that simulate the exploitation conditions of the alloys.

The deformation behavior of both synthesized alloys under load at 750-850 °C showed their sufficient resistance to high-temperature creep. Tests have shown that the slightly higher porosity of the alloy Zr-1Nb-1,2Bi-0,4Fe (4,7%) is the reason for its some higher deformation rate at the initial stage comparing to the alloy Zr-1Nb-1,2Sn-0,4Fe (porosity 4,0%). However, the reduction of the pore content after a fairly long (more than 2100 s) exposure provides a higher deformation resistance of the alloy with bismuth than the alloy with tin. These results indicate the prospects of replacing tin with bismuth in alloys of this class to achieve sufficient performance.

To reduce the pore content and modify the structure of both synthesized alloys, hot deformation is effective, the degree of deformation of 70-75% provides a reduction in the volume fraction of pores in these alloys from 4-4,7% to 0,3-0,5%.

Keywords: zirconium alloys, synthesis, hydrogenated powder blends, volume changes, microstructure, phase composition, mechanical properties.