

Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова
Національна Академія Наук України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

Оришич Денис Вікторович

УДК 548.526; 621.762

ДИСЕРТАЦІЯ

ФАЗОВІ І СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ПРИ АКТИВОВАНОМУ ВОДНЕМ СИНТЕЗІ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ЦИРКОНІЮ

105 – Прикладна фізика та наноматеріали

Природничі науки

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____Д. В. Оришич

Науковий керівник: д.ф.-м.н. с.н.с. Саввакін Дмитро Георгійович

Київ-2021

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 °C, 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 ними.

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 59Zr-19Ti-22Nb та 35Zr-39,5Ti-25,5Nb 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 ZrH_2+TiH_2+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 легованих 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 -ГЦУ 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 $^{\circ}\text{C}$, 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.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. Savvakín, D. and **Oryshych, D.**, 2015. Evolution of Phase Composition and Microstructure upon Synthesis of Zr—Sn Alloy from Zirconium Hydride and Tin Powders. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 37(4), pp.559—569.
2. Kulagin, R., Mazilkin, A., Beygelzimer, Y., Savvakín, D., Zverkova, I., **Oryshych, D.** and Hahn, H., 2018. Influence of High Pressure Torsion on structure and properties of Zr-Ti-Nb alloy synthesized from TiH₂, ZrH₂ and Nb powders. *Materials Letters*, 233, pp.31-34.
3. **Oryshych, D.**, Savvakín, D., Stasiuk, O. and Melamed, B., 2019. Solid-Phase Synthesis of Alloys of Zr—Ti—Nb System from Multicomponent Powder Blends. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 41(2), pp.213-226.
4. **Oryshych, D.**, Markovsky, P., Savvakín, D., Stasiuk, O., Dekhtyarenko, V. and Nevmerzhytskyi, V., 2019. Two-stage sintering investigation of Ti-Zr-Nb biomedical alloys. *Machines. Technologies. Materials.*, 13(9), pp.404-407.
5. Dekhtyar, A., Bondarchuk, V., Karasevska, O., **Oryshych, D.**, Savvakín, D. and Skoryk, M., 2019. Microstructure change under hot deformation in zirconium alloys synthesized by powder metallurgy. *Materials Characterization*, 158, p.109949.
6. Ivasishin, O., Savvakín, D., **Oryshych, D.**, Stasiuk, O. and Yuanyuan, L., 2020. Hydride Approach in Blended Elemental Powder Metallurgy of Beta Titanium Alloys. *MATEC Web of Conferences*, 321, p.03009
7. **Oryshych, D.**, Ivasishin, O., Markovsky, P., Savvakín, D., Stasiuk, O. and Bondarchuk, V., 2020. Peculiarities of Pore Structure Formation upon Zr—Ti—Nb Alloys Synthesis Using Hydrogenated Powder Blends. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 42(12), pp.1681-1700.

Матеріали конференцій:

1. **Оришич, Д.**, Саввакін, Д. Мікроструктура сплавів системи Zr-Ti-Nb, виготовлених методом порошкової металургії. X міжнар. конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-

матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів», Київ, Україна, квітень 2017;

2. **Оришич, Д.**, Саввакін, Д. Особливості мікроструктури сплавів системи Ti-Zr-Nb виготовлених з гетерогенних порошкових сумішей XI міжнар. конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів», Київ, Україна, квітень 2018;

3. **Оришич, Д.**, Саввакін, Д. Особливості мікроструктури сплавів системи Ti-Zr-Nb, синтезованих з багатокомпонентних порошкових сумішей. XII конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів», Київ, Україна, квітень 2019;

4. **Oryshych, D.**, Markovsky, P., Savvakín, D., Stasiuk, O., Dekhtyarenko, V. and Nevmerzhytskyi V. V International Scientific Conference «MATERIALS SCIENCE. NON-EQUILIBRIUM PHASE TRANSFORMATIONS 2019», Varna, Bulgaria, September 2019;

5. **Оришич, Д.**, Саввакін, Д., Стасюк, О. Мікроструктура сплавів системи Ti-Zr-Nb, отриманих за тнергозберігаючою технологією з багатокомпонентних порошкових сумішей. Функціональні матеріали для інноваційної енергетики ФМІЕ-2019, Київ, Україна, травень 2019,

6. **Oryshych, D.**, Markovsky, P., Savvakín, D., Stasiuk, O., Karasevska, O. and Nevmerzhytskyi, V., 2019. Influence of hot deformation on microstructure and properties of Ti-Zr-Nb biomedical alloys produced with blended elemental powder metallurgy. IV international scientific conference «Industry 4.0», Borovets, Bulgaria, December 2019

ЗМІСТ

ВСТУП	17
РОЗДІЛ 1 АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	24
1.1. Загальна характеристика сплавів на основі цирконію	24
1.2. Низьколеговані α -Zr сплави для ядерної енергетики	26
1.3. Вимоги до фізико-механічних характеристик матеріалів біомедичного призначення. Основні типи біомедичних матеріалів.....	29
1.4. Високолеговані сплави системи Zr-Ti-Nb.....	36
1.5. Особливості формування фазово-структурних станів сплавів на основі титану і цирконію при їх отриманні з порошкових матеріалів	41
1.6. Фізичні основи використання наводнених порошків при створенні малопористих структурних станів сплавів титану і цирконію	44
1.7. Модифікація структурних станів сплавів на основі титану і цирконію з використанням деформаційної обробки	51
Висновки та постановка завдань дослідження	54
РОЗДІЛ 2 МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ	56
2.1. Сплави, обрані для дослідження, та вихідні матеріали.....	56
2.2. Методики синтезу сплавів з порошкових матеріалів та додаткової термічної і термомеханічної обробки	59
2.2.1. Синтез сплавів	59
2.2.2. Термоциклування	62
2.2.3. Використання двостадійного синтезу	63
2.2.4. Деформаційна обробка матеріалу	64
2.3. Методики дослідження порошкових матеріалів та синтезованих сплавів	65
РОЗДІЛ 3. ЗАГАЛЬНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ СИНТЕЗУ НИЗЬКОЛЕГОВАНИХ α СПЛАВІВ ЦИРКОНІЮ З ПОРОШКОВИХ СУМІШЕЙ НА ОСНОВІ ZrH_2 ..	69

3.1. Формування фазово-структурних станів сплавів системи Zr-Sn.....	69
3.2. Закономірності формування мікроструктури при синтезі сплаву Zr-1Nb	78
3.3. Механічні характеристики синтезованих сплавів систем Zr-Nb та Zr-Sn.....	83
3.4. Висновки до розділу	85

РОЗДІЛ 4 ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ПРИ СИНТЕЗІ В СПЛАВІВ Zr-Ti-Nb

86

4.1. Обґрунтування вибору співвідношення між компонентами у сплавах системи Zr-Ti-Nb	86
4.1.1. Вплив частинок ніобію на особливості фазово-структурних станів синтезованих сплавів 59Zr-19Ti-22Nb та 35Zr-39,5Ti-25,5Nb.....	91
4.2. Фактори, що активують спікання та визначають об'ємний вміст пор при синтезі сплавів системи Zr-Ti-Nb.....	96
4.2.1. Вплив розмірного фактору	96
4.2.2. Щодо впливу термоциклування на активацію спікання	99
4.2.3. Синтез сплавів системи Zr-Ti-Nb з використанням наводненого ніобію .	100
4.3. Особливості формування мікроструктури сплавів Zr-Ti-Nb при різних методах введення ніобію.....	106
4.3.1. Ідея використання наводнених лігатур та попередня оцінка впливу способу введення ніобію на мікроструктуру спечених сплавів	106
4.3.2. Особливості компактування порошкових систем при різних методах введення в них ніобію.....	109
4.3.3. Аналіз об'ємних ефектів при нагріванні різних сумішей системи Zr-Ti-Nb.....	114
4.3.5. Порівняння механічних характеристик сплавів, отриманих згідно різними способами введення ніобію	123
4.4. Структурні стани, сформовані згідно методики двостадійного синтезу	124

4.5. Висновки до розділу	130
--------------------------------	-----

РОЗДІЛ 5 ВПЛИВ ДЕФОРМАЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ НА ЕВОЛЮЦІЮ МІКРОСТРУКТУРИ ЦИРКОНІЄВИХ СПЛАВІВ	131
---	------------

5.1. Холодна деформація методом прокатування	131
--	-----

5.2. Обробка методом кручення під високим тиском	135
--	-----

5.3. Гаряче деформування матеріалу	139
--	-----

5.4. Особливості деформування сплавів Zr-1,2Sn-1Nb-0,4Fe та Zr-1,2Bi-1Nb-0,4Fe в умовах реалізації дифузійного та дислокаційного механізмів деформації	145
--	-----

5.4.1. Структурні особливості сплавів Zr-1,2Sn-1Nb-0,4Fe та Zr-1,2Bi-1Nb-0,4Fe, гарячедеформованих методом кування	147
--	-----

5.4.2. Деформаційна поведінка сплавів Zr-1,2Sn-1Nb-0,4Fe та Zr-1,2Bi-1Nb-0,4Fe при високотемпературній повзучості	151
---	-----

5.5. Висновки до розділу	156
--------------------------------	-----

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	160
---	------------

ДОДАТОК 1	181
------------------------	------------

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження

Цирконій має високу міцність та корозійну стійкість, його атоми характеризуються малим поперечним перерізом поглинання теплових нейтронів, що робить цей метал незамінним для використання у ядерній енергетиці як конструкційний матеріал. Зокрема, сплави на основі α (ГЦУ) фази цирконію, леговані незначною кількістю олова та ніобію, широко використовуються для виготовлення тепловидільних елементів (ТВЕЛів). Завдяки високій корозійній стійкості та біосумісності цирконій в значній кількості також входить до ряду сплавів із β -ОЦК структурою для медичного використання (системи легування Zr-Ti-Nb, Ti-Nb-Zr-Ta, що характеризуються зниженим модулем Юнга, і тому широко використовуються для виготовлення імплантатів).

Проте, висока активність поверхні цирконію до кисню суттєво ускладнює технології отримання сплавів на його основі. Традиційно, отримання необхідних структурно-фазових станів та, відповідно, комплексу фізико-механічних характеристик цих матеріалів досягається шляхом складних і високовартісних технологій вакуумного лиття та деформаційної і термічної обробки зливків, що значно підвищує собівартість кінцевого продукту, особливо враховуючи суттєві втрати матеріалу при переробці зливків у вироби необхідної форми. Ця проблема вимагає розробки нових методів виготовлення сплавів на основі цирконію, що забезпечать створення необхідних фазових станів, мікроструктури та комплексу характеристик відносно простими технологічними підходами. Перспективним шляхом для розв'язання даної проблеми є використання порошкових технологій виготовлення сплавів. Синтез сплавів твердофазним шляхом з багатокомпонентних систем порошкових частинок, окрім зниження собівартості, забезпечує суттєві переваги з точки зору контролю розмірів зерен, уникнення сегрегацій елементів та покращення однорідності структури при недостатній взаємній розчинності

компонентів. При необхідності створення функціональних матеріалів з контрольованим об'ємним вмістом пор, цей метод виготовлення дозволяє регулювати параметри пористої структури та характеристики синтезованих сплавів. З одного боку, підвищений вміст пор є корисним для необхідного зниження модуля Юнга матеріалів медичних імплантатів і для кращої їх інтеграції в біологічні тканини, але одночасно пори негативно впливають на характеристики міцності та пластичності сплавів. Тому створення бажаних фазово-структурних станів із контрольованим вмістом пор в сплавах цирконію, синтезованих з порошкових матеріалів, є важливою науковою та практичною задачею. Вирішення даної задачі вимагає розробки фізичних основ керованого впливу на багатокомпонентні системи порошкових частинок для активації дифузійно-контрольованих процесів їх спікання та перетворення в однорідні сплави із заданим фазовим складом, мікроструктурою та, відповідно, фізико-механічними характеристиками, в залежності від вимог практичного використання цих матеріалів.

Раніше в Інституті металофізики ім. Г.В.Курдюмова НАН України під керівництвом академіка НАН України О. М. Івасишина було розроблено фізичні основи використання водню як тимчасового легувального елементу до металів для активації процесів синтезу сплавів з багатокомпонентних порошкових систем. На прикладі синтезу титанових сплавів було доведено користь використання диспергованого гідриду титану для прискорення дифузії шляхом створення високодефектних станів в результаті фазового перетворення $TiH_2 \rightarrow Ti + H_2$. Це забезпечує формування структурних станів із зниженим об'ємним вмістом пор та досягнення високих механічних характеристик синтезованих сплавів, порівняних із властивостями відповідних литих та деформованих матеріалів. Пізніше було встановлено, що основні фізичні механізми і переваги вказаного гідридного підходу є справедливими і при використанні гідриду цирконію для активації дифузійних процесів і досягнення пов'язаних змін характеристик в системах на основі цирконію. Проте, до цього часу не було детально досліджено особливості синтезу цирконієвих сплавів різних систем легування з систем частинок на основі порошкового гідриду

цирконію, включаючи фазові перетворення, еволюцію мікроструктури та вплив водню, як тимчасової легувальної домішки до цирконію, на активацію дифузії, що визначає спікання і хімічну гомогенізацію системи. Оскільки особливості формування фазово-структурних станів під час синтезу сплавів суттєвою мірою залежать від їх хімічного складу та складу стартових порошкових частинок, необхідно встановити загальні закономірності впливу додавання легувальних частинок до гідриду цирконію на ці процеси. Створення за цим підходом сплавів Zr-1,5Sn та Zr-1Nb для потреб ядерної енергетики та високолегованих сплавів системи легування Zr-Ti-Nb для медичного використання з контрольованими фазовим станом, мікроструктурою і об'ємним вмістом пор, вимагає детального розуміння процесів і механізмів, що визначають перетворення гетерогенних сумішей на основі гідриду цирконію у сплави відповідного складу, та методів керованого впливу на ці процеси з метою їх активації та утворення бажаних структурно-фазових станів, що забезпечить досягнення необхідного комплексу фізико-механічних характеристик. Розв'язання вищевказаних задач визначає актуальність теми даного дослідження.

Зв'язок з науковими програмами, темами, планами

Дослідження, результати яких викладені у дисертаційній роботі, виконувались у відділі фізики міцності та пластичності негетерогенних металевих матеріалів (60) Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України згідно з індивідуальним планом роботи дисертанта. Тематика досліджень узгоджується з науковими напрямками роботи відділу та має змістовий зв'язок з тематикою держбюджетних науково-дослідних робіт, які фінансуються НАН України:

1. «Фазові та структурні перетворення в негетерогенних твердих розчинах на основі металів IVB групи, що контролюються дифузією елементів заміщення і втілення» (2012-2017 рр.), № держ. реєстрації 0113U000030.

2. «Біосумісні низькомодульні сплави системи Zr-Ti-Nb та технологія виготовлення з них імплантатів» (2017-2021 рр.), № держ. реєстрації 0117U006299.

3. «Розробка високоміцних сплавів біомедичного призначення на основі системи Ti-Zr-Nb шляхом додаткового легування танталом та іншими біоінертними

елементами та економічних методів їх отримання» (2018-2019 рр.), № держ. реєстрації 0118U006407.

Мета та завдання дослідження

Метою роботи є встановлення загальних закономірностей синтезу сплавів цирконію з багатокомпонентних систем наводнених порошків, та факторів і механізмів впливу на процеси синтезу для отримання структурно-фазових станів, фізико-механічні характеристики яких достатні для практичного використання.

Для досягнення поставленої мети було сформульовано такі дослідницькі задачі:

1. Встановити особливості фазових перетворень, процесів хімічної гомогенізації, еволюції пористої структури та мікроструктури гетерогенних систем на основі порошкового гідриду цирконію при їх перетворенні в сплави визначеного складу.

2. Встановити загальні закономірності об'ємних ефектів, в тому числі, викликаних десорбцією водню, при вакуумному спіканні багатокомпонентних систем наводнених порошків, в залежності від їх загального хімічного складу.

3. Визначити фактори та механізми впливу на процеси формування фазово-структурних станів синтезованих сплавів з метою отримання фазово, хімічно й структурно однорідних матеріалів з мінімізованим (або регульованим) об'ємним вмістом пор.

4. Встановити вплив сформованих при синтезі фазово-структурних станів цирконієвих сплавів на їх основні механічні властивості.

5. Дослідити потенціал додаткового деформаційного впливу на модифікацію мікроструктури синтезованих сплавів з метою оптимізації їх механічних властивостей.

Об'єкт дослідження – низьколеговані цирконієві сплави з α -ГЦУ структурою для потреб ядерної енергетики та високолеговані низькомодульні сплави системи Zr-Ti-Nb з β -ОЦК структурою для біомедичних застосувань.

Предмет дослідження – фазові та структурні перетворення, об'ємні ефекти при синтезі цирконієвих сплавів різних систем легування з гетерогенних систем наводнених порошкових частинок.

Методи дослідження. Визначення фазового складу вихідних матеріалів та синтезованих сплавів проводилося за допомогою рентгеноструктурного аналізу; дослідження еволюції мікроструктури під час синтезу - методами оптичної та сканувальної електронної мікроскопії з EDX аналізом для визначення локального хімічного складу. Вимірювання розмірів порошкових частинок здійснювалося методами лазерної дифракції. Для дослідження об'ємних ефектів під час десорбції водню з матеріалів та синтезу сплавів використано високотемпературну дилатометрію. Для оцінки фізико-механічних характеристик синтезованих сплавів визначали їх густину гідростатичним способом, вимірювали модуль Юнга методом резонансних коливань, а також проводили випробування на твердість за Віккерсом та розтяг при кімнатній температурі.

Наукова новизна одержаних результатів

1. Встановлено загальні закономірності фазових перетворень та формування мікроструктури сплавів систем легування Zr-Sn, Zr-Nb, Zr-Ti-Nb при їх синтезі із багатокомпонентних сумішей частинок 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. Показано на прикладі синтезу сплаву Zr-1,5Sn, що формування рідкої фази α -стабілізатора олова в процесі синтезу є механізмом утворення додаткових пор, при диспергізації стартових частинок олова більша питома поверхня пор, утворених на місці рідкої фази, сприяє їх кращому заліковуванню. При додаванні β -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 сплавів системи Zr-Ti-Nb з β -ОЦК структурою було встановлено, що присутність значної кількості частинок ніобію в порошковій системі спричиняє підвищений вміст пор в кінцевих сплавах. Причиною цього 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 подальший прояв ефекту Френкеля при розвитку дифузійно-контрольованої хімічної гомогенізації системи.

4. Встановлено, що механізмом зниження об'ємної частки пор у високолегованих β -сплавах системи Zr-Ti-Nb є використання сумішей виключно наводнених частинок, зокрема, вводячи ніобій у вигляді частинок наводнених лігатур систем Zr-Nb та Ti-Nb. Подрібнення наводнених частинок під дією сили компактування створює щільну упаковку їх фрагментів, а подібні об'ємні ефекти усіх компонентів під час вакуумного нагрівання на стадії десорбції водню забезпечують збереження інтегральності системи та зниження об'ємної частки пор в синтезованих сплавах, що суттєво підвищує їх механічні властивості.

5. Для досягнення 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 достатньої диспергізації частинок, запропонована двостадійна 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.

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. Спільно з науковим керівником було сформульовано мету, постановку задачі, методологію

проведених досліджень, а також обговорено інтерпретацію отриманих експериментальних результатів. Здобувач, як співавтор, брав активну участь в написанні статей за результатами проведених досліджень.

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.

Структура та обсяг дисертації

Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних джерел. Її обсяг складає 182 сторінки.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІТИЧНИЙ ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

1.1. Загальна характеристика сплавів на основі цирконію

Цирконій – метал четвертої групи таблиці Менделєєва, який є стратегічним конструкційним матеріалом завдяки комплексу унікальних фізико-механічних властивостей, що зумовлює його використання у різних сферах [1].

Цирконій існує у вигляді двох алотропічних модифікацій [2-4]: низькотемпературна α -фаза з ГЦУ граткою стабільна до $T < 863\text{ }^{\circ}\text{C}$; високотемпературна β -фаза (ОЦК гратка) – при вищих температурах. Цей метал окислюється на повітрі в температурному інтервалі до $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, покриваючись стійкою пасиваційною плівкою ZrO_2 , яка захищає його від подальшого окислення і робить досить стійким у багатьох агресивних середовищах. Цирконій не реагує з соляною та сірчаною (концентрація до 50%) кислотами, а також з розчинами лугів. Він стійкий до лугів, що містять аміак. З азотною кислотою та царською горілкою взаємодіє при температурах вище ніж $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, але розчиняється в плавиковій кислоті [2]. Цирконій доволі стійкий у воді та водяній парі до $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, але при температурах близько $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ порушення пасиваційної плівки на поверхні металу веде до реакції $\text{Zr} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{ZrO}_2 + 2\text{H}_2$, що є одною з основних причин аварій на ядерних реакторах з водяним охолодженням.

Чистий цирконій демонструє відмінні пластичні характеристики (видовження до 32%), легко обробляється холодною прокаткою, ковкою, штампуванням [3]. Фізичні властивості цього металу наведено нижче [1, 3]:

густина α -цирконію ($20\text{ }^{\circ}\text{C}$)	$6,50 \cdot 10^3\text{ кг/м}^3$
температура фазового переходу $\alpha\text{-Zr} \leftrightarrow \beta\text{-Zr}$	$863\text{ }^{\circ}\text{C}$
температура плавлення	$1855\text{ }^{\circ}\text{C}$
температура кипіння	$4340\text{ }^{\circ}\text{C}$
молярна теплоємність ($25 \dots 100\text{ }^{\circ}\text{C}$)	$25,5\text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$
коефіцієнт теплопровідності ($50\text{ }^{\circ}\text{C}$)	$20,96\text{ Вт/(м} \cdot \text{K)}$

коефіцієнт лінійного розширення (20...400 °C)	$6,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
питомий електричний опір (20 °C)	44,1 мкОм · см
модуль пружності (Юнга)	97 ГПа

Надзвичайно важливою фізичною характеристикою атомів цирконію є малий переріз захоплення теплових нейтронів $0,18 \cdot 10^{-28} \text{ м}^2$ (0,18 барн) [1].

Завдяки вищезазначеним характеристикам та достатній міцності, цирконій є незамінним у ядерній енергетиці як конструкційний матеріал для тепловидільних елементів (ТВЕЛів) [5]. Завдяки високим корозійним властивостям, добрій біологічній сумісності та інертності до тканин людського організму цирконій також широко використовують як матеріал медичного призначення. Він входить до сплавів, які застосовуються для виготовлення імплантатів. Оскільки титан знаходиться в тій самій групі таблиці Менделєєва, що й цирконій, ці два метали мають подібні фізичні, кристалографічні та хімічні характеристики. Ці метали характеризуються подібністю кристалічних ґраток (низькотемпературна α ГЦУ та високотемпературна β ОЦК) та наявністю алотропічного перетворення, подібними бінарними діаграмами з багатьма іншими елементами, схожими фізичними процесами й змінами характеристик, що відбуваються при легуванні, та високою біологічною сумісністю. Тому цирконій і титан часто використовують у сплавах одночасно, зокрема, система Zr-Ti є основою багатьох матеріалів медичного призначення [6-8].

Сплави на основі системи Zr-Ti, комбінуючи в собі корисні фізико-механічні та хімічні характеристики цих двох металів, мають високі перспективи до різних застосувань. Регулюючи концентрації цирконію та титану, а також легуючи їх необхідними елементами, можна в широких межах змінювати механічні властивості цих сплавів, зокрема, керувати балансом характеристик міцності та пластичності, а також, досягти широкого спектра значень модуля Юнга, отримуючи як низькомодульні сплави, що дуже важливо для матеріалів медичного призначення, так і високомодульні матеріали для виготовлення пружних елементів. [10].

Певним недоліком, що обмежує використання сплавів на основі цирконію, є відносно висока собівартість цього металу порівнюючи з матеріалами-конкурентами.

Оскільки практичне застосування тих чи інших матеріалів визначає комплекс фізичних, механічних та експлуатаційних характеристик, які ці матеріали забезпечують, і собівартість, то цінове обмеження слабо впливає на обсяги застосування цирконію в медицині та ядерній енергетиці. Проте з метою розширення сфери й обсягів застосування цих сплавів в інших галузях (машинобудування, хімічна промисловість тощо) важливим завданням фізичного матеріалознавства є розроблення наукових основ нових підходів для створення структурних і фазових станів цих сплавів, що забезпечать необхідні фізико-механічні характеристики відносно простим шляхом, знизивши собівартість цих сплавів.

1.2. Низьколеговані α -Zr сплави для ядерної енергетики

Низьколеговані α -Zr сплави з ГЦУ-структурою, які широко застосовують у ядерній енергетиці, створені на основі бінарних системи Zr-Nb та Zr-Sn з відносно невеликою кількістю вказаних легувальних елементів. Зокрема, в Російській Федерації для виготовлення ТВЕЛів розроблено бінарний сплав Zr-1%Nb (мас.%). Ця система легування є монотектоїдного типу, фазова діаграма якої наведена на рис 1.1. Додавання до цирконію незначної кількості ніобію (який знижує температуру $\alpha \leftrightarrow \beta$ фазового перетворення, оскільки є β -стабілізатором для цирконію) створює зміцнений твердий розчин, підвищує корозійну стійкість та знижує поглинання водню [5], водночас, при цьому не втрачається така корисна характеристика цирконію, як малий поперечний переріз поглинання теплових нейтронів.

В α -Zr (ГЦУ ґратка) при евтектоїдній температурі 620 °С розчиняється близько 1,0 мас.% ніобію (рис 1.1) [11]. Гранична розчинність ніобію в α -Zr досягає 0,7...1,1 мас.% при 610 °С. Сплави Zr-Nb можуть зміцнюватись шляхом $\beta \rightarrow \alpha$ перетворення, що проходить за бейнітно-мартенситним механізмом, та за допомогою дисперсійного тверднення при розпаді перенасиченого α -твердого розчину ніобію в цирконії [5].

Ніобій, як і високотемпературна β -фаза цирконію, має ОЦК ґратку та близький до цирконію атомний радіус, при високих температурах утворюється твердий розчин з необмеженою розчинністю цих двох елементів [12].

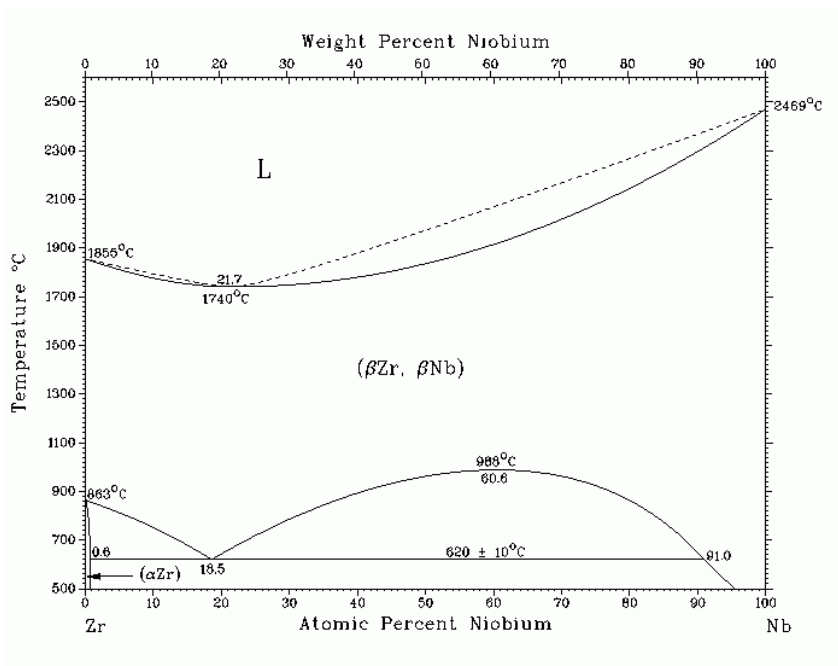


Рис. 1.1. Фазова діаграма системи Zr-Nb [5].

Існування поліморфного $\alpha \leftrightarrow \beta$ перетворення в цирконії та деяка зміна розчинності ніобію в α -цирконії з температурою дає можливість регулювати структуру та властивості сплавів за допомогою операції гартування та подальшого старіння. Залежно від вмісту ніобію в сплавах Zr-Nb внаслідок гартування можуть виникати метастабільні фази α' , ω та β -Zr [12].

З іншого боку, основою цирконієвих сплавів для ядерної енергетики виробництва США є перитектоїдна система Zr-Sn, наведена на рис. 1.2 [13]. Відомо, що легування α -стабілізатором оловом суттєво підвищує характеристики міцності цирконію. Зокрема при 20 °C границя міцності рекристалізованого цирконію складає 200...220 МПа, а при введенні 1,5% Sn це значення підвищується до 300...333 МПа. Олово також підвищує корозійну стійкість сплаву, зменшуючи вплив шкідливих домішок, насамперед азоту, вміст якого навіть в кількості 0,006 мас.% значно знижує корозійну стійкість цирконію [11].

Для практичного використання, найцікавішими в цій системі легування є сплави з концентрацією олова до 5%, які мають найкращі механічні та корозійні характеристики [11]. Зокрема, розроблені сплави містять 1,2-1,5% олова, у наведеній системі при цих концентраціях існує область твердого розчину олова в α -цирконії. Розчинність олова при 700 °C становить 2...3 мас.% Sn температура $\alpha \rightarrow \beta$ перетворення підвищується на 100 °C [5].

Розчинність Sn в β -Zr-фазі набагато вища та при 1590 °C дорівнює 17 мас.%. Розпад β -Zr-фази в бінарних сплавах Zr-Sn відбувається достатньо швидко з утворенням α -Zr-фази з голкоподібною структурою. При такому фазовому перетворенні розчинене в β -Zr олово залишається в решітці α -Zr, що призводить до перенасичення та спотворення даної ґратки, характерному для α' -фази в Zr-Sn сплавах. На відміну від сплавів Zr-Nb, фізична природа олова як α -стабілізатора в малолегованих бінарних сплавах Zr-Sn робить неможливим зміцнення шляхом $\alpha \rightarrow \beta$ перетворення і створення двофазної $\alpha + \beta$ структури.

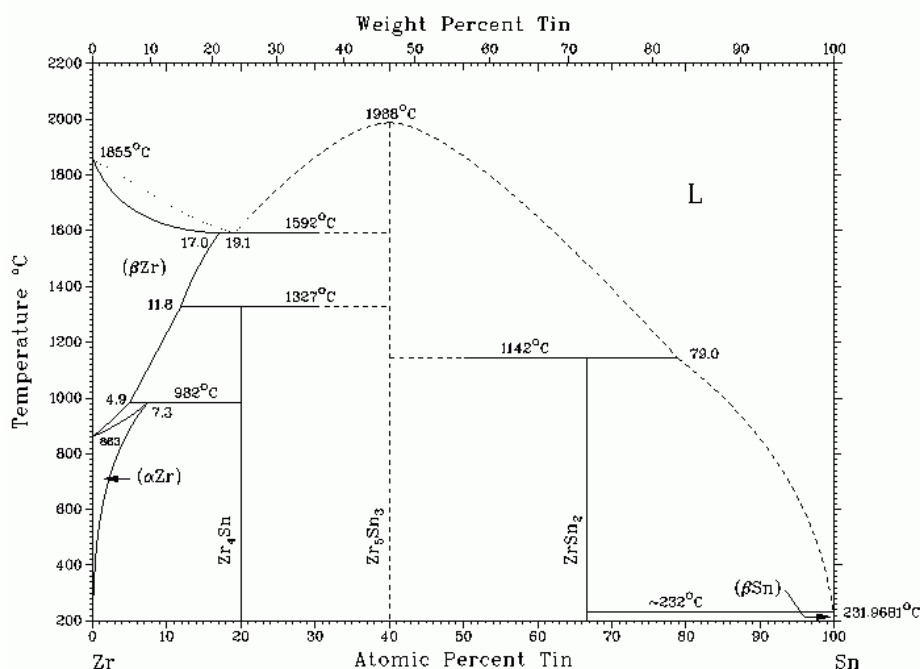


Рис. 1.2. Діаграма стану системи Zr-Sn [5].

1.3. Вимоги до фізико-механічних характеристик матеріалів біомедичного призначення. Основні типи біомедичних матеріалів

Високолеговані сплави на основі системи Zr-Ti мають значні перспективи використання у ролі низькомодульних пружних елементів у різних галузях, особливо при експлуатації в хімічно і корозійно агресивних середовищах. Передусім, особливої уваги заслуговує використання цієї системи для потреб медицини [14]. Основними вимогами до матеріалів медичного призначення, які можуть бути використані для виготовлення ортопедичних, дентальних, серцево-судинних імплантатів, а також медичних приладів та інструменту, є висока корозійна стійкість та біологічна сумісність. Крім того, ключову роль відіграє відповідність фізико-механічних характеристик цих матеріалів певним критеріям.

Матеріали біомедичного призначення мають бути абсолютно нетоксичними й повинні не викликати запальних або алергічних реакцій в організмі людини. Можливість використання біоматеріалів здебільшого залежить від реакції людського організму на імплантат [15]. Показником біосумісності матеріалу є два основні фактори: реакція біологічних тканин, викликана матеріалом, і деградація самих матеріалів у середовищі тіла. Коли імплантати піддаються впливу з боку тканин організму та його рідин, між носієм та імплантаційним матеріалом відбувається декілька реакцій, які визначають прийнятність цих матеріалів людиною. За особливостями біосумісних характеристик (рис. 1.3) металеві матеріали можна розділити на 3 основні групи: токсичні для живих організмів хімічні елементи, здатні досить активно взаємодіяти з біологічними тканинами (нікель, ванадій, мідь, кобальт); ті елементи, що капсулюються в біологічних середовищах, і є відносно інертними (нержавіючі сталі, сплави кобальт-хром, залізо, алюміній, золото, тощо); абсолютно біосумісні й повністю інертні елементи, які не виявляють жодного негативного впливу (титан, цирконій, ніобій, тантал, платина).

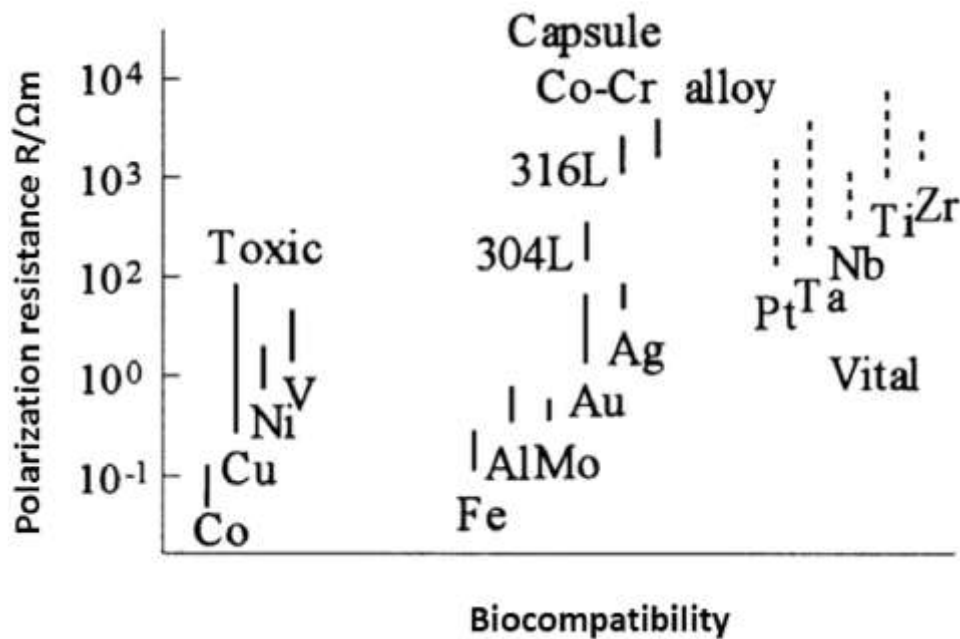


Рис. 1.3. Біосумісність та стійкість до поляризації металів [16].

Тип матеріалу, що буде обраний для конкретного застосування в певних умовах, визначається комплексом його механічних властивостей. Для матеріалів, які використовуються для виготовлення імплантатів, головними механічними показниками є не тільки висока міцність, твердість і достатні пластичні характеристики. Також надзвичайно важливим критерієм є механічна сумісність матеріалу імплантатів та кісткової тканини, тобто відповідність модуля Юнга імплантату модулю людських кісток. Модуль Юнга матеріалу, що з'єднується з кісткою, має бути близьким до модуля Юнга кістки, тобто від 4 до 30 ГПа залежно від типу кістки та напрямку вимірювання [17-18]. Якщо кістка буде замінена металевим аналогом з більшим модулем пружності, цей імплантат, як правило, буде нести більшу частину механічних напружень, захищаючи частини скелета, що знаходяться навколо нього, від нормальних величин навантаження, унаслідок чого відбувається резорбція кістки навколо імплантату, а отже й послаблення зв'язку між імплантатом та кісткою. Така біомеханічна несумісність («stress shielding effect») призводить до загибелі кісткових клітин [18]. Тому для виготовлення імплантатів необхідні матеріали з відмінною комбінацією високої міцності та низького модуля Юнга, близького до відповідної величини у кістці, щоб збільшити термін служби

таких виробів. Важливим показником є також висока міцність на втому матеріалу, яка визначає його поведінку в умовах багаторазових циклічних навантажень або деформацій.

Низька стійкість металевих виробів до зносу та корозії у тілі призводить до викиду імплантатами в організм несумісних з ним іонів металів, що спричиняє алергічні та токсичні реакції [19]. Термін служби матеріалу переважно визначається його стиранням і зносостійкістю. Низька зносостійкість призводить також до розхитування імплантатів, а уламки зносу викликають негативні реакції у тканині, в якій вони осідають [20]. Отже, розроблення металевих матеріалів з високою корозійною та зносостійкістю має головне значення для їх тривалої експлуатації в біологічних середовищах. Крім того, важливим є стан поверхні матеріалу, хімічний склад, шорсткість та топографія якої відіграють суттєву роль у розвитку інтеграції імплантату з сусідньою біологічною тканиною [21]. Як правило, для достатньої інтеграції необхідна контрольована пористість та шорсткість поверхні [21].

Зважаючи на відповідність характеристик сплавів комплексу вищеперелічених вимог, як біомедичні матеріали широко застосовують нержавіючу сталь, сплави системи Co-Cr, титанові сплави та сплави на основі системи Zr-Ti [22,23-26]. На рис. 1.4 наведено модулі Юнга людської кістки та вже згаданих матеріалів медичного призначення.

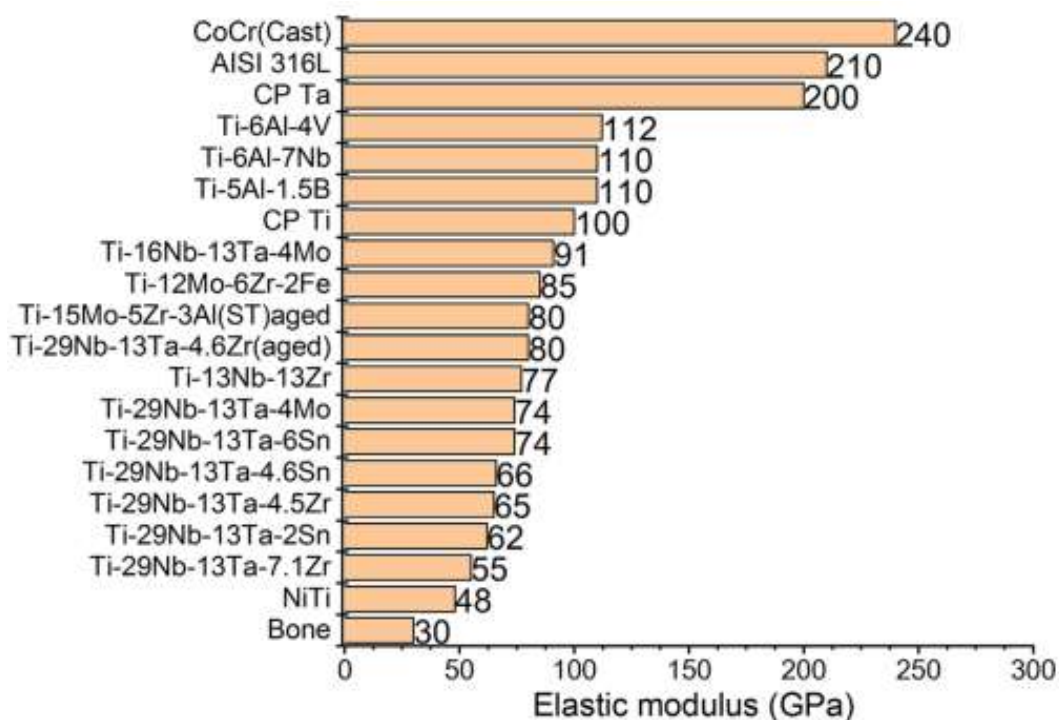


Рис. 1.4. Порівняння модулів Юнга сплавів біомедичного призначення та людської кістки [6].

Нержавіючі сталі, наприклад сталь 316L (18Cr - 14Ni - 2,5Mo, мас.%), хоча досить широко використовуються в медицині [27], мають суттєві недоліки, зокрема, корозійне розтріскування при комбінованому впливі напружень на розрив та середовища, збагаченого іонами Cl^- (тканинами людського тіла). Це спричиняє несподіваний та миттєвий вихід з ладу імплантату під дією напружень, що значно менші за теоретичну міцність сплаву [28]. Високий вміст Cr у сплавах системи Co-Cr [29-30] при їхній достатній міцності призводить до утворення поверхневої тонкої плівки стійкого оксиду (Cr_2O_3) [29] та кращої корозійної стійкості в організмі людини, ніж нержавіюча сталь 316L. Проте внаслідок корозії та зносу такі елементи як Ni, Co та Cr виділяються із нержавіючої сталі 316L та сплавів на основі Co-Cr в організм людини [31], що призводить до негативних наслідків що призводить до негативних наслідків (нікель та хром спричиняють алергію, шкірні захворювання, мають канцерогенний вплив [32, 33], Cr пошкоджує клітини нирок, печінки та крові через реакції окислення [34]). Отже, сталь 316L, інші нержавіючі сталі та сплави на основі Co-Cr як біомедичні матеріали є потенційно небезпечними. Крім того,

суттєвим недоліком є набагато вищі модулі Юнга сталі 316L і сплавів на основі Co-Cr, ніж кістки в організмі людини (рис. 1.4), що веде до механічної несумісності (так званого «stress shielding» ефекту) [35].

З іншого боку, прекрасними біомедичними матеріалами для ортопедичних та інших імплантатів є цирконій, титан та ніобій [6-8]. Сплави різного хімічного складу, створені на основі цих елементів, мають високу міцність, достатню корозійну стійкість у кислотних та лужних середовищах, чудову біосумісність і високу здатність до з'єднання з кісткою та іншими тканинами. На рис. 1.4 показано, що значення модулів пружності сплавів біомедичного призначення систем Ti-Zr-Nb, Ti-Zr-Nb-Ta є ближчими до відповідних показників людської кістки, ніж модуль Юнга нержавіючої сталі та сплавів на основі Co-Cr, тоді як міцність цих матеріалів може досягати міцності нержавіючої сталі 316L [35]. Сплави на основі цирконію та титану, маючи здатність до пасивації поверхні із миттєвим утворенням тонких оксидних плівок (TiO_2 , ZrO_2), демонструють високу інертність у біологічних тканинах [36]. Якщо поверхневий оксидний шар буде зруйновано, то досить швидко утворення нового пасиваційного шару захищатиме від подальшої корозії [37], що надає цим матеріалам перевагу в біомедичній галузі, а також у промисловості в умовах впливу на матеріал агресивних середовищ.

Відповідно до вимог фізико-механічних характеристик та сфер використання, розроблено широкий спектр композицій на основі системи Ti-Zr, які використовують різні комплекси легувальних елементів [6].

Оскільки сплави на основі як цирконію, так і титану (Рис. 1.5), що мають однофазний α (ГЦУ) стан, характеризуються досить високими значеннями модуля Юнга (близько 90-115 ГПа), а їх баланс міцності /пластичності не може бути суттєво змінений термічною обробкою [38], це не дозволяє використовувати цей клас матеріалів для виготовлення імплантатів [34]. Двофазні ($\alpha+\beta$) сплави [6, 39-40] мають вищий потенціал для зміни їхніх фазово-структурних станів, а отже, комплексу механічних властивостей під впливом термічної обробки [41], проте модуль Юнга таких матеріалів є на рівні значень для α -фаз цирконію і титану, що не є оптимальним вибором для біомедичних імплантатів.

Найперспективними з погляду зниження модуля Юнга та регулювання в широкому діапазоні усього комплексу їх механічних характеристик є композиції на основі β -фаз титану і цирконію, значна об'ємна частка високотемпературної ОЦК ґратки в яких, або навіть повністю однофазний β ОЦК стан, зберігається при кімнатній температурі додаванням достатньо високого вмісту β -стабілізаторів, як-от молібден, ніобій, тантал, ванадій, залізо, тощо [42]. Ураховуючи умови біологічної сумісності, для стабілізації β фази в сплавах медичного призначення рекомендовано такі елементи, як Nb та Ta [6, 16, 43]. Це забезпечує, крім високої міцності та зниженого модуля Юнга, необхідну біосумісність [34, 35, 44-52], а відсутність мікрогальванічного міжфазного ефекту в однофазній структурі сприяє кращій корозійній стійкості в організмі людини, що дозволяє вирішити деякі проблеми у використанні біомедичних матеріалів [14, 53-54].

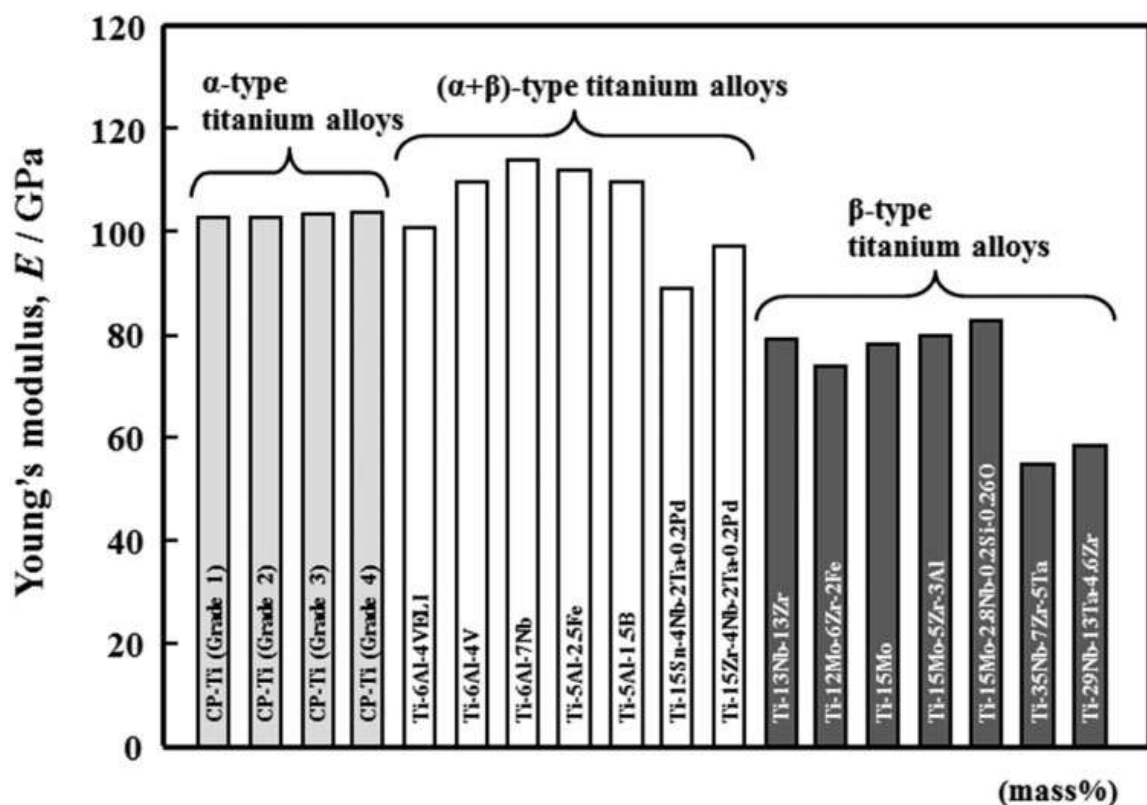


Рис. 1.5. Модулі Юнга для типових α , $(\alpha + \beta)$ та β біомедичних сплавів [43].

Зазвичай хімічний склад β -сплавів (вибір певних легувальних елементів та їх концентрації) розробляють з урахуванням стабільності β -фази. Одним з варіантів

передбачення її стабільності є DV-Х α кластерний метод (Рис. 1.6). У ньому визначають два параметри: порядок зв'язку (Bo) та рівень енергії d-орбіталі в металах (Md). Порядок зв'язку – це вимірювання міцності зв'язку між титаном та легувальним елементом. Md пов'язаний з електронегативністю та металічним радіусом легувальних елементів [14, 55]. Для сплавів середні значення порядку зв'язку та рівня енергії d-орбіталі можуть бути знайдені так [56, 57]:

$$\overline{Bo} = \sum X_i \cdot (Bo)_i$$

$$(\overline{Md}) = \sum X_i \cdot (Md)_i,$$

де X_i частка елемента i у сплаві в атомних відсотках [56, 57]. За цим методом побудована карта фазової стійкості, яку показано на рис 1.4 [14]. Розміщення на діаграмі спланованого сплаву змінюється залежно від його хімічного складу. Зокрема, за допомогою такого методу були розроблені деякі нові сплави β класу на основі систем легування Ti-Fe-Ta, Ti-Fe-Nb, Ti-Zr-Fe-Cr та Ti-Nb-Fe-Cr [58-65].

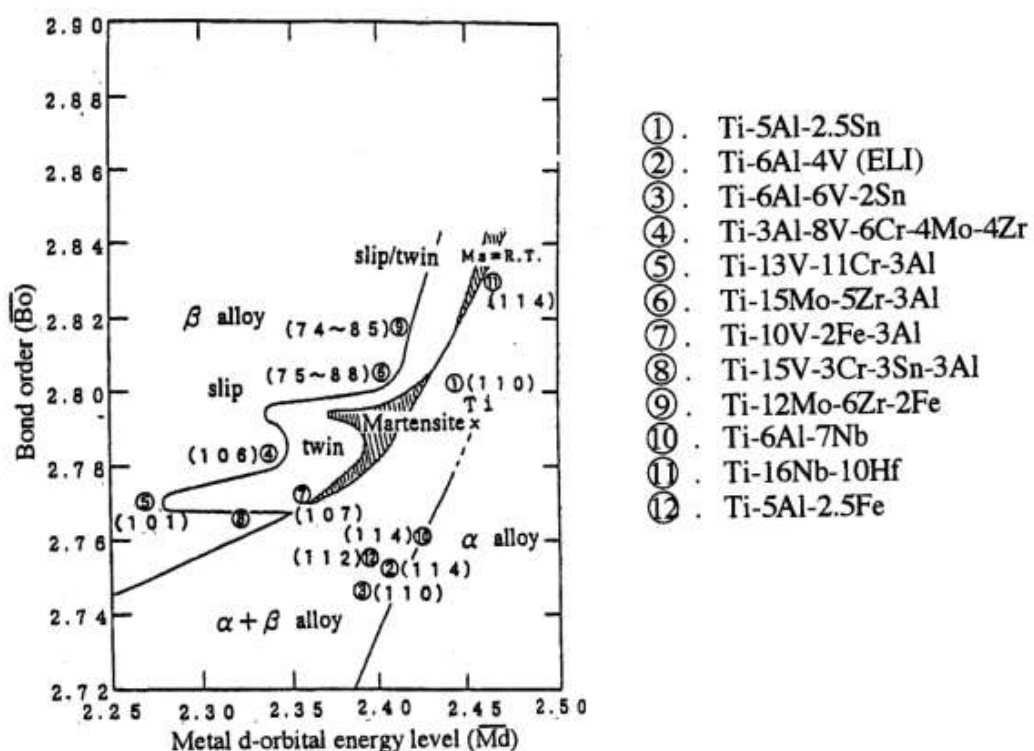


Рис. 1.6. Карта фазової стійкості сплавів на основі параметрів \overline{Bo} і \overline{Md} .

Модуль Юнга (у ГПа) кожного сплаву показано в дужках [14].

Вищенаведені причини мотивували розроблення біосумісних сплавів на основі β ОЦК структури системи Ti-Zr, яка стабілізована при кімнатній температурі додаванням значної кількості нетоксичних β -стабілізаторів (таких як Nb, Ta). Такі композиції мають невисокий модуль пружності та підвищену біосумісність [66-67]. Саме сплави на основі вказаних елементів мають найбільші перспективи для подальшого дослідження і практичного впровадження.

1.4. Високолеговані сплави системи Zr-Ti-Nb

Найчастіше в склад розроблених високолегованих β композицій медичного призначення входять такі біосумісні елементи як Ti, Zr та Nb [16, 43] (рис 1.1). Бінарна система цирконій-титан характеризується неперервним рядом твердих розчинів (рис. 1.7). Ці метали зазвичай є нейтральними зміцнювачами один до одного [42], проте відомо [68-69], що в присутності ніобію, цирконій проявляє β -стабілізуючу дію до титану. Використання ніобію зумовлене не лише його β -стабілізуючою та зміцнюючою дією до сплавів системи Zr-Ti. Цей легувальний елемент також стабілізує пасиваційну оксидну плівку на поверхні біомедичних сплавів шляхом зменшення концентрації вакансій аніонів [70], та не дає їй розпадатися під дією циклічних напружень, що підвищує корозійну стійкість матеріалу в людському організмі. Тому сплави системи Zr-Ti-Nb демонструють відмінну корозійну стійкість [71].

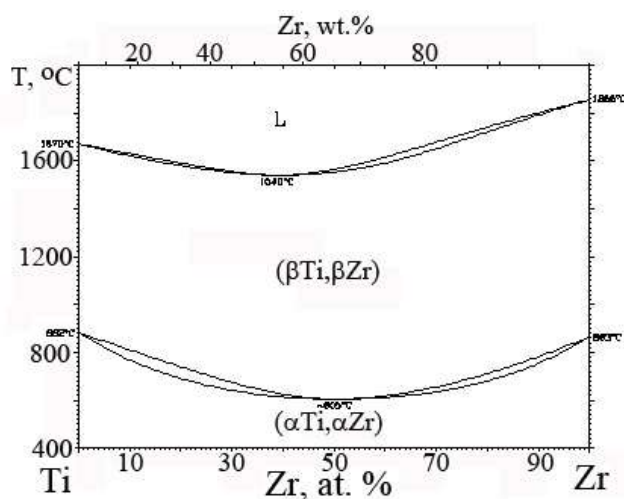


Рис. 1.7. Бінарна фазова діаграма системи титан-цирконій.

Існує значна кількість робіт [43, 68, 71, 72-73], присвячених розробці та дослідженню сплавів системи Zr-Ti-Nb. При розробленні композицій біомедичного складу, особливо цікавими є склади, близькі до еквіатомних у системі Zr-Ti, з додаванням до них значної кількості β стабілізатору – ніобію. З літературних даних випливає, що складам в бінарній системі Zr-Ti, близьким до еквіатомних, притаманний особливий набір фізико-механічних характеристик, а саме, мінімальна температура $\alpha \leftrightarrow \beta$ переходу (рис. 1.7) та мінімізоване співвідношення параметрів c/a в кристалічній ГЦУ ґратці (рис. 1.8) [74].

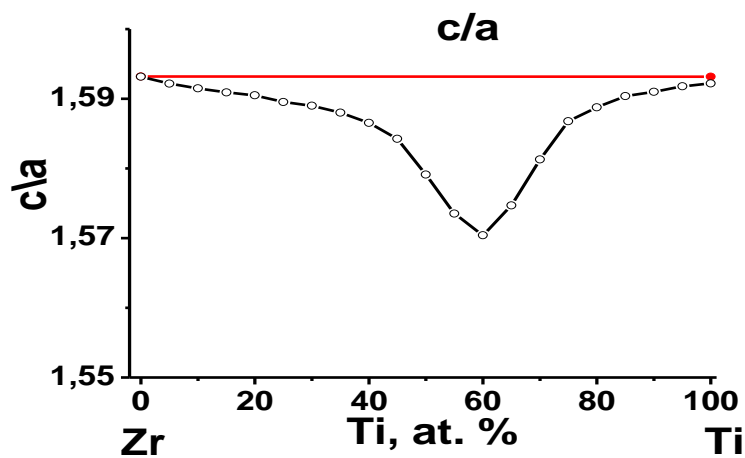


Рис. 1.8. Зміна співвідношення параметрів c/a ГЦУ ґратки для бінарних сплавів системи Zr-Ti [74]

Зафіксовано важливий факт [75], що для бінарних складів Zr-Ti, близьких до еквіатомних, спостерігаються найнижчі значення модуля пружності (близько 90 ГПа, рис. 1.9). Так було показано [75], що модуль Юнга пропорційний температурі Дебая, а саме:

$$E \sim \rho \theta_D^2 n^{-2/3}.$$

Автори роботи [76] було змодельовано величину $\rho \theta_D^2 n^{-2/3}$ для різних сплавів та експериментально виміряно модуль Юнга. Як видно з отриманих результатів, найнижчі значення модуля Юнга для бінарної системи Zr-Ti лежать в межах 50 ~ 60 ат.% Zr. Тому для розроблення низькомодульних композицій саме концентрації

близько 50%Ti-50%Zr вважають найперспективнішими для їх додаткового легування з метою подальшого зниження модуля пружності.

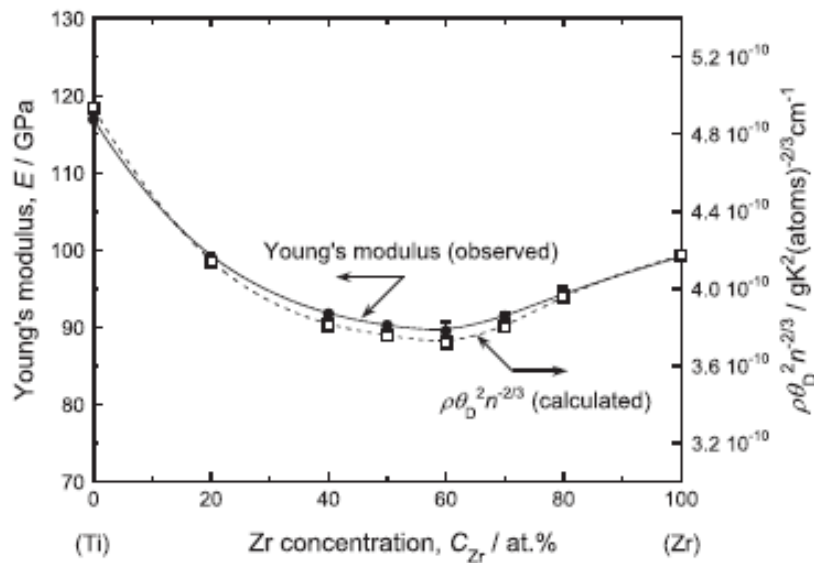


Рис. 1.9. Залежність модуля Юнга від концентрації цирконію у бінарній системі Zr-Ti [75].

Умовою подальшого зниження значень модуля Юнга є обов'язкове формування при кімнатній температурі однофазного β ОЦК стану, оскільки цей тип ґратки характеризується меншими значеннями модуля пружності, ніж ГЦУ α ґратка [42]. Відповідно стабілізація високотемпературної ОЦК ґратки при кімнатних температурах вимагає введення в сплав достатньо високої кількості β -стабілізаторів, як правило ніобію або танталу, рідше – молібдену. У роботі [77] за допомогою першопринципних розрахунків показано (рис. 1.10), що для сплавів системи Zr-Ti-Nb, варіюючи вміст компонентів, можна змінювати значення модуля Юнга в досить широких межах (33-71 ГПа). Так для отримання низького модуля Юнга, згідно з теоретичними розрахунками, найперспективнішим було визнано склад 55,5Ti-26Zr-18,5Nb (ат.%), який дозволяє знизити модуль до 33 ГПа.

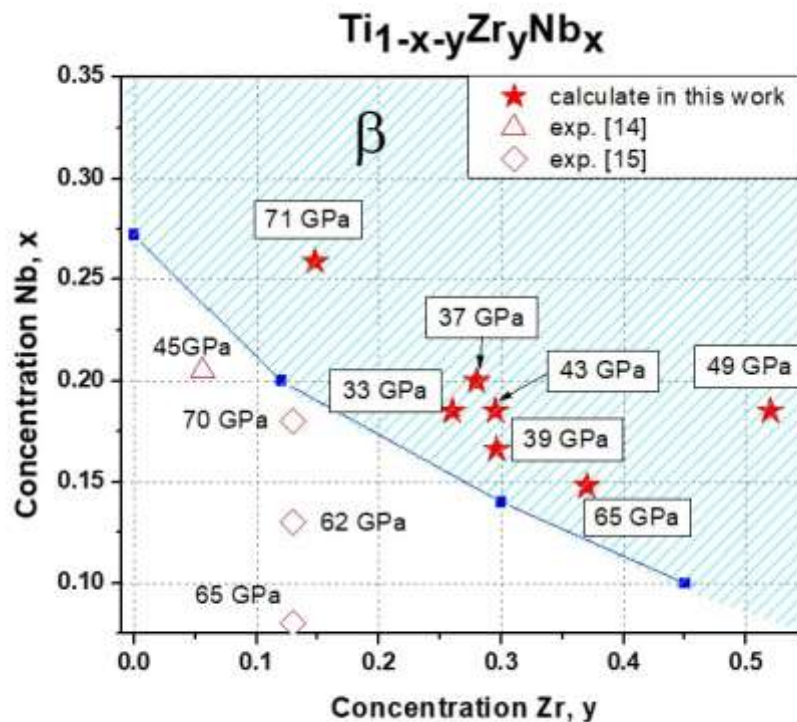


Рис. 1.10. Залежність модуля Юнга від складу в потрійній системі Zr-Ti-Nb [77].

Експериментальні дослідження, проведені в ІМФ ім. Г.В. Курдюмова НАН України [74, 78], дали змогу розробити низку сплавів цієї ж системи легування, основою яких є цирконій. Розроблення конкретних композицій із вибором концентрацій компонентів сплаву базувалося на принципі оптимальної розмірної невідповідності атомних радіусів, що визначає середню відстань та сили зв'язку між атомами в кристалічній ґратці сплаву, завдяки чому досягається мінімальна температура $\alpha \leftrightarrow \beta$ перетворення, що дозволяє отримати досить стабільний β стан зі зниженим модулем Юнга. Визначення необхідної розмірної невідповідності базувалося на тому факті, що титан та ніобій мають близькі атомні радіуси, а у цирконію цей параметр суттєво більший ($Zr \sim 1,60\text{\AA}$, $Ti \sim 1,46\text{\AA}$, $Nb \sim 1,45\text{\AA}$). По суті, можна вважати, що сплав складається з атомів двох розмірів. У роботі [78] описано, що відхилення від необхідних концентрацій титану та ніобію веде до порушення необхідної розмірної неоднорідності, і, як результат, порушення стабільності β фази та підвищення модуля Юнга. Отримані експериментальні результати дозволили

виділити, серед багатьох інших, склад 51Zr-31Ti-18Nb (ат.%) як найперспективніший з погляду мінімізації модуля Юнга, збалансованого комплексу показників міцності та пластичності і біологічної сумісності.

Деякі перспективні біомедичні композиції на основі титану і цирконію з ОЦК β структурою містять β -стабілізатор тантал [79-80] кількістю до $\sim 10\%$. Додавання цього елемента є корисним як для зміцнення сплавів, так і для високих біосумісних показників. Цікавою особливістю цих біомедичних сплавів є те, що рівень концентрації Та в них має підтримуватися в обмеженому діапазоні, оскільки при незначних концентраційних змінах спостерігається збільшення модуля пружності [81]. Так згідно з даними [81], у сплавах системи Ti-Nb-Ta-Zr (TNTZ) високий модуль пружності спостерігається при 0 та 20 % (мас.) Та, а при 10 % Та досягається мінімізація цього параметру (рис. 1.11). Таку нелінійну зміну модуля, з одного боку, можна пояснити появою ω фази при певних концентраціях танталу, тоді як низький модуль пружності у сплаві з 10 % Та забезпечується однофазним β станом. З іншого боку, незважаючи на те, що сплав з 20 % Та мав бажаний однофазний β -стан, це не забезпечує достатнього зниження модуля пружності через високу концентрацію Та. Тобто, при високому вмісті танталу сплав має тенденцію поводитись як чистий тантал, тому демонструє підвищений модуль Юнга, близький до показника для цього металу.

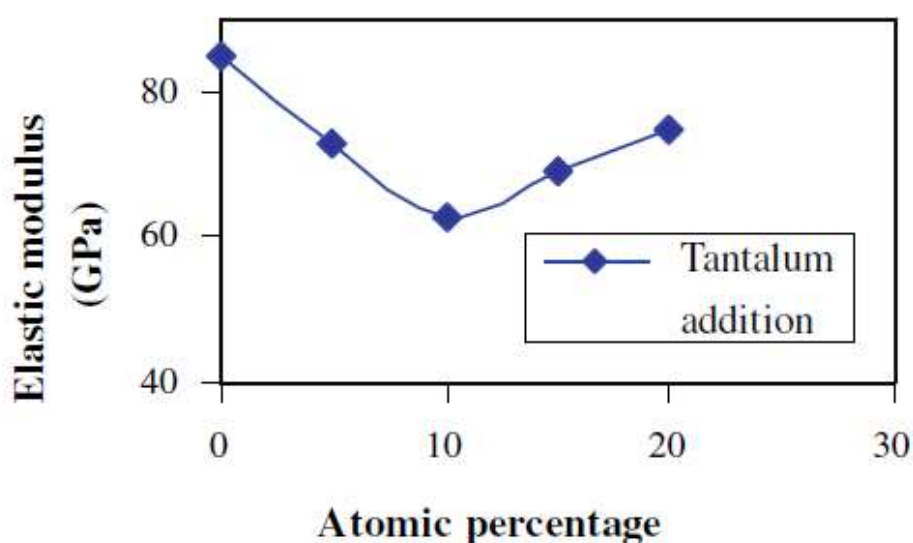


Рис. 1.11. Залежність модуля Юнга від вмісту танталу у сплавах Ti-Nb-Ta-Zr [6].

Отже, аналіз літературних даних дозволяє визначити, що найбільш перспективними біосумісними системами легування для створення низькомодульних композицій є Zr-Ti-Nb і Ti-Zr-Nb-Ta. При цьому критерієм досягнення мінімізованих значень модуля Юнга та необхідного комплексу фізико-механічних характеристик в цілому, є створення однофазної ОЦК β структури, що відбувається лише у високолегованих композиціях. Найперспективнішими для практичного використання низькомодульними складами з ОЦК β структурою було визначено 51Zr-31Ti-18Nb (ат.%, або 59Zr-19Ti-22Nb, мас.%) та 55,5Ti-26Zr-18,5Nb (ат.%, або 35Zr-39Ti-26Nb, мас.%).

1.5. Особливості формування фазово-структурних станів сплавів на основі титану і цирконію при їх отриманні з порошкових матеріалів

Специфічні характеристики титану і цирконію, зокрема, їх висока здатність до реакції з киснем та іншими атмосферними домішками при нагріванні [82-85], визначають технологічну складність отримання сплавів на їх основі. Зазвичай, ці сплави виготовляють складним методом кількарязового вакуумного переплаву з багатостадійним холодним або гарячим деформуванням та термічною обробкою [86-89] для досягнення заданої однорідності хімічного складу матеріалу, його мікроструктури та властивостей. Досить висока собівартість стартових металів (титан, цирконій та ніобій) та застосування технологій вакуумного литва і гарячого деформування для виготовлення сплавів призводять до підвищеної вартості сплавів, отриманих традиційним методом. Високі температури плавлення легувальних компонентів також ускладнюють виробництво сплавів [90]. Ураховуючи традиційні проблеми, що виникають при литому підході (випаровування окремих легувальних елементів під час плавлення, поява сегрегацій компонентів при кристалізації рідкої фази та охолодженні зливків, неконтрольований ріст зерен в однофазній β області), значний інтерес викликає розроблення альтернативних методів отримання сплавів на основі титану і цирконію. Зокрема, добре відомо [91, 92], що використання

порошкових методів виготовлення суттєво знижує вартість різноманітних матеріалів. Проте оскільки порошковий метод виготовлення, як правило, характеризується специфічним вмістом домішок та наявністю пор у кінцевих сплавах, часто бажаного економічного ефекту досягають шляхом утрати певних механічних, фізичних та експлуатаційних показників кінцевого матеріалу. Тому багато робіт, присвячених отриманню сплавів титану і цирконію за порошковим підходом [93-97], ставлять за мету пошук принципово нових технологічних рішень, що дозволили б не тільки суттєво здешевити виробництво цих матеріалів, але й створити при цьому оптимізовані структурно-фазові стани із допустимим вмістом домішок, які могли б забезпечити необхідний комплекс фізико-механічних властивостей.

Порошковий підхід при виготовленні титанових і цирконієвих сплавів зазвичай складається з таких основних технологічних операцій, як підготовка порошків та їх сумішей, компактування та спікання у вакуумі. Найпростішим, і, відповідно, найдешевшим є метод твердофазного синтезу сплавів шляхом спікання багатокомпонентних порошкових сумішей, особливо, якщо необхідних фазово-структурних станів і, відповідно, характеристик кінцевих сплавів вдається досягти без використання тисків або деформації у процесі спікання або після нього [92, 98]. Створення титанових сплавів за цим підходом передбачає використання порошкових частинок титанової основи, змішаних з відповідною кількістю легувальних частинок (металів або лігатур) [99-100], та їх перетворення в масивні хімічно і мікроструктурно однорідні сплави заданого фазового стану під час високотемпературних витримок у вакуумі. Таким чином, одночасно відбуваються процеси спікання й хімічної гомогенізації системи частинок з відповідною еволюцією мікроструктури, що контролюється дифузійними процесами, які зазвичай реалізуються твердофазним шляхом, але винятком є окремі системи легування (наприклад, Ti-Al, Ti-Fe, Ti-Mn [101-103]), у яких можлива поява рідких фаз при плавленні компонентів або при утворенні евтектичних концентрацій елементів під час високотемпературних витримок. Серед переваг синтезу сплавів з багатокомпонентних порошкових систем слід відзначити:

- можливість формування однорідних сплавів повністю твердофазним шляхом при температурах, нижчих за точки плавлення усіх компонентів, що забезпечує контроль росту зерна та уникнення сегрегацій;
- можливість отримання гомогенного матеріалу з металів, які значно відрізняються за температурою плавлення, та які мають обмежену взаємну розчинність;
- при необхідності, можливість контролю та регуляції параметрів пористої структури сформованих сплавів;
- низькі втрати матеріалу при виробництві сплавів цим методом (7-10 %) та можливість використання дешевих стартових порошків і відходів металургійної промисловості сприяють зниженню собівартості.

Проте проблемними моментами отримання сплавів титану й цирконію з порошкових матеріалів є, по-перше, значно розвинута питома поверхня стартових частинок при їх значній активності до атмосферних домішок. Тому, як правило, кінцеві сплави характеризуються дещо підвищеним вмістом кисню та азоту [104]. По-друге, в отриманих сплавах часто наявні залишкові пори, яких не вдається позбутися [101, 105]. Ці фактори впливають на фазовий і структурний стан отриманих сплавів, приводячи, як правило, до втрати певних механічних характеристик. Мінімізація такого негативного впливу вимагає використання чистих за домішками вихідних матеріалів, їх надійного захисту від забруднення впродовж підготовки порошків, операцій компактування і високотемпературного синтезу (спікання), який зазвичай проводиться у високому вакуумі або, рідше, в інертній атмосфері [82, 105-106]. Крім того, за винятком цілеспрямованого створення виробів зі значною контрольованою пористістю, дуже важливою є необхідність зниження об'ємної частки пор до мінімуму, або взагалі отримання практично безпористих станів, що є критерієм досягнення високих механічних характеристик [101]. З цією метою можуть використовуватися такі підходи, як оптимізація розмірів стартових порошкових частинок [107-109], складні методики їх компактування (зокрема холодне і гаряче ізостатичне пресування) [92, 99-110], спеціальні методики спікання частинок

(наприклад спікання під тиском) [111-113] та використання додаткового гарячого деформаційного впливу на структуру синтезованих сплавів [104, 114, 115]. Незважаючи на це, як правило, у сплавах, отриманих за порошковими підходами, залишається близько 0.5% залишкових пор, яких не вдається повністю позбутися, через домішки хлоридів, що завжди присутні в титані та цирконії як результат технологічного процесу виготовлення цих металів [116].

1.6. Фізичні основи використання наводнених порошків при створенні малопористих структурних станів сплавів титану і цирконію

З метою досягнення мінімальної залишкової пористості й формування з багатокомпонентних порошкових сумішей однорідних сплавів з підвищеним комплексом фізико-механічних характеристик, на прикладі синтезу титанових сплавів різного складу було розроблено підхід, що використовує вплив водню як тимчасової легувальної домішки на матеріал [101, 117-119]. Пізніше цей підхід було розвинуто й для синтезу сплавів на основі цирконію [105]. Цей підхід оснований на використанні стартових наводнених порошків, зокрема, гідриду титану TiH_2 та гідриду цирконію ZrH_2 з метою активації процесів формування сплавів на основі цих металів з багатокомпонентних порошкових сумішей завдяки лише операціям їх холодного компактування і вакуумного синтезу, тобто без використання деформаційних процесів під час або після нього. Було доведено [101, 117], що використання частинок гідриду титану TiH_2 як основи сумішей має суттєві переваги над традиційним титановим порошком, зокрема титанові сплави, отримані за допомогою гідридного підходу, мали менший об'єм залишкових пор (тобто, вищу густину) та кращий баланс механічних характеристик, ніж аналогічні сплави, що були виготовлені з використанням традиційного порошку титану.

Фізичними основами водневих технологій [120-124] та причинами переваг наводненого матеріалу в процесах синтезу [101, 103, 119], встановленими на прикладі титану, є наступними.

Рівноважна концентрація водню, розчиненого в металах, визначається парціальним тиском газу і температурою:

$$c_{H_2} = k_{H_2} \sqrt{P_{H_2}}$$

Де k_{H_2} – константа Сівертса.

При нагріванні титану в атмосфері водню молекули газу дисоціюють на атоми на поверхні металу, після чого атомарний водень, який є домішкою втілення, дифузійним шляхом швидко проникає в кристалічну ґратку, насичуючи її до визначених концентрацій. При цьому, унікальна здатність водню як тимчасової легувальної домішки, полягає в можливості зворотного виведення його з металу до практично нульової концентрації зміною параметрів температури, парціального тиску та часу.

Насичення металу воднем суттєвою мірою змінює його фазовий склад, фізичні (густину, електропровідність, тощо) та механічні (міцність, пластичність, твердість, модуль Юнга) характеристики [121]. Гідрид титану є крихким і досить маломіцним матеріалом порівняно із титаном (Таблиця 1.1) [121-125]. Такі механічні характеристики полегшують отримання порошкових гідридних частинок заданої дисперсності. Крім того, під дією сили пресування частинки гідриду здатні крихко дробитися на дисперсні уламки, створюючи особливу систему дрібних пор у спресованій системі частинок, що полегшує заліковування пористості при розвитку процесів спікання [126]. Але особливо важливими є процеси, що відбуваються під час оберненої взаємодії титану з воднем, зокрема при зневодненні матеріалу під час вакуумного нагрівання. При підвищенні температури у вакуумі вище, ніж 300 °С водень залишає кристалічну ґратку гідриду, це зумовлює послідовність фазових перетворень ($TiH_2 \rightarrow Ti + H_2$) з утворенням β та α фаз титану і значним зменшенням об'єму матеріалу. Ці фазові перетворення призводять до значного підвищення дефектності кристалічної структури (ефект водневофазового нагартування) [122-123]. До того ж присутність водню в металах збільшує рівноважну концентрацію вакансій в їхніх кристалічних ґратках [127]. Нарешті, атомарний водень, розчинений у кристалічній ґратці металу, є значно активнішим, ніж у звичайному молекулярному

стані. Тому під час входу в титан та впродовж зворотного виходу атомарний водень здатний відновлювати поверхневі оксидні плівки, які завжди присутні на поверхні частинок і є бар'єрами для взаємної дифузії в порошковій системі. Зокрема, зміна енергії Гіббса при атомарному виході водню записують наступним чином [104]:

$$\Delta G(T) = -110800 + 27,95T + 3,46T \lg T + 2RT \left(\ln \frac{P_{H_2O}}{P_0} - \ln \frac{P_{O_2}}{P_0} \right)$$

Ці явища ведуть до суттєвого активування дифузійних процесів, які прискорюють спікання та хімічну гомогенізацію багатокомпонентних порошкових систем. Крім того, водень додатково очищає систему частинок, знижуючи кінцевий вміст таких домішок, як кисень, хлор, вуглець [128], що було доведено на прикладі титанових сплавів. Завдяки цьому сплави, виготовлені з використанням гідридного підходу, демонструють меншу залишкову пористість (1-2%), прийнятний вміст домішок, зокрема залишкового водню, і, як результат, значно покращені механічні характеристики. При цьому встановлено, що залежно від загального хімічного складу титанових сплавів, які синтезуються, еволюція фазового стану та мікроструктури в процесі синтезу має свої особливості [129-130]. Так одночасна присутність легувальних елементів, що стабілізують α (Al) та β (V, Fe, Mo, Cr) фази титану гальмує їх взаємний перерозподіл у системі, що зумовлено обмеженою розчинністю β -стабілізаторів в α -фазі, стабілізованої алюмінієм [131-132]. Тому для формування оптимізованої структури кожного сплаву необхідно правильно вибирати тип стартових частинок (метали або комплексні лігатури), їхню дисперсність та термічні і часові режими синтезу, беручи до уваги швидкість дифузії та розчинність кожного легувального елемента в α (ГЦУ) та β (ОЦК) структурах.

Тимчасове введення водню як β -стабілізуючого легувального елемента до титану також застосовують з метою підвищення механічних характеристик різних титанових сплавів. Така термоводнева обробка може використовуватися для керованого впливу на фазовий склад і, як результат, подрібнення мікроструктури та покращення властивостей литих матеріалів [120], а також для модифікації мікроструктури сплавів, отриманих за порошковим підходом [124].

Оскільки цирконій і титан знаходяться в одній групі таблиці Менделєєва, то у них наявні подібні характеристики (Таблиця 1.1) [133], зокрема подібну взаємодію з воднем. Дещо пізніше було встановлено [105-137], що вищеописані фізичні принципи й переваги гідридного підходу є справедливими й для процесів синтезу сплавів цирконію.

Таблиця 1.1. Основні порівняльні фізико-механічні характеристики гідридів титану і цирконію та відповідних металів [5, 121-125, 135-136].

Характеристика	TiH ₂	Ti	ZrH ₂	Zr
Тип кристалічної ґратки при 20 °С	ГЦТ (ε) ГЦК (δ)	ГЦУ (α)	ГЦТ (ε) ГЦК (δ)	ГЦУ (α)
Модуль Юнга, ГПа	85-40 знижується із збільшенням вмісту водню в межах δ, ε фаз	110	136-125 в концентраційних межах δ фази, залежить від концентрації Н	95
Міцність, МПа	250-150 (знижується із збільшенням вмісту водню в межах δ, ε)	400-550	150-180 (δ фаза)	220
Пластичність, %	0-3 (на стиск)	Не менше 15-45 (видовж.)	Близько 0 (δ)	43
Густина, г/см ³	3,90-3,75	4,51	5,633-5,62	6,49
Коефіцієнт Пуассона	0,260	0,221-0,234	0,32	0,32

Титан та цирконій мають схожі бінарні фазові діаграми стану з воднем (рис.1.12) [134] і подібну кінетику взаємодії з ним, що дає можливість застосувати гідридний підхід для активації дифузійних процесів при синтезі сплавів, які містять цирконій.

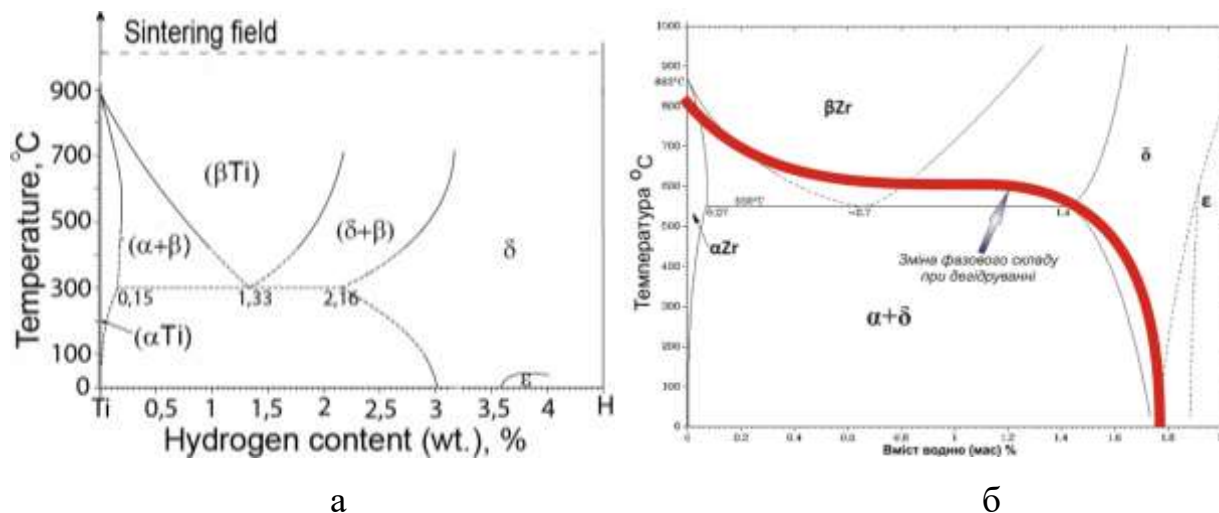


Рис. 1.12. Фазові діаграми титан-водень (а) і цирконій- водень (б) з [134].

Обидва гідриди при максимальному можливому в них вмісті водню (2% мас. для цирконію та 4% для титану) мають гранецентровану тетрагональну (ГЦТ) ґратку (ε фази), а при дещо менших концентраціях водню – гранецентровану кубічну (ГЦК) ґратку (δ фази). Ці фази є крихкими й маломіцними матеріалами (Таблиця 1.1). При вакуумному нагріванні обидва гідриди (титану і цирконію) виділяють водень при температурах вище ніж 300-400 °С, зазвичай при цьому відбуваються послідовні фазові переходи: $\text{MeH}_2 \rightarrow \beta(\text{ОЦК}) \rightarrow \alpha(\text{ГЦУ})$ (Рис. 1.12), що супроводжуються значними об'ємними ефектами із загальним зменшенням об'ємів матеріалів при зниженні концентрації в них водню.

Проте при загальній подібності фазових діаграм та властивостей гідриди титану і цирконію мають певні відмінності. По-перше, у них різна кінетика сорбції й десорбції водню: для цирконію ці процеси активно відбуваються при температурах на 150 ~ 200 °С вищих, ніж для титану. По-друге, якщо фазові переходи ГЦТ(ε)→ГЦК(δ)→β(ОЦК)→ α(ГЦУ) при виході водню з системи Ti-H супроводжуються лише зменшенням об'єму матеріалу, то в системі Zr-H при

утворенні ГЦК(δ) фази (перехід ГЦТ(ϵ) \rightarrow ГЦК(δ)) відбувається збільшення об'єму [105]. Цей об'ємний ефект фазового переходу негативно впливає на інтегральність спресованих систем порошкових частинок гідриду цирконію, долаючи силу зчеплення між ними, що викликає при ~ 450 °С характерний ефект «розпухання» порошкового ансамблю з появою додаткових пустот між частинками [105]. Такий об'ємний ефект є наслідком накопичення в спресованій системі гідридних частинок значної пружної енергії та спостерігається лише в напрямку прикладеної сили пресування, і відсутній у перпендикулярних напрямках (рис. 1.13) [137].

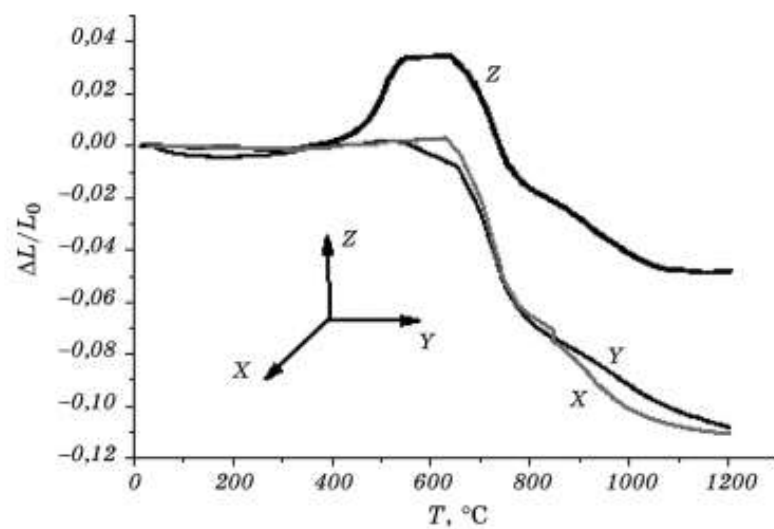


Рис. 1.13. Дилатометричні криві нагрівання, що показують об'ємні ефекти спресованих частинок гідриду цирконію у взаємоперпендикулярних напрямках [137].

Накопичена при пресуванні пружна енергія U згідно з законом Гука пропорційна до модуля Юнга E матеріалу:

$$U = \frac{ES}{L} \frac{\Delta L^2}{2} \text{ або } U = \frac{ESL}{2} \left(\frac{\Delta L}{L} \right)^2,$$

Де S поперечний переріз тіла, яке деформується, L довжина, ΔL зміна довжини. За однакових значень деформації частинок, матеріали з вищим модулем Юнга характерна більша накопичена енергія [137]. Відповідно гідрид цирконію, при найвищому значенні модуля Юнга з досліджених порошкових матеріалів, наведених в Таблиці 1, має найвищу накопичену енергію спресованої системи частинок із

тенденцією до релаксації напружень. За кімнатної температури сила зчеплення між частинками цирконію є достатньою, щоб утримувати цілісність спресованого ансамблю частинок, проте під час нагрівання, об'ємні ефекти фазових перетворень при виділенні водню, передусім ϵ ГЦТ \rightarrow δ ГЦК, спричиняють вивільнення накопиченої енергії, напруження релаксують з утворенням пустот між частинками. Натомість для гідриду титану, що має менший модуль Юнга і меншу накопичену енергію, цей негативний ефект збільшення пористості при десорбції водню відсутній [137].

Було показано, що уникнути порушення інтегральності спресованої системи частинок гідриду цирконію під час десорбції з них водню та сформувати в результаті спікання малопористі сплави можна або використовуючи δ ГЦК гідрид цирконію замість ϵ ГЦТ, або додаючи в суміш частинки, для яких цей ефект відсутній (наприклад, гідрид титану) [105, 137]. У результаті, під час нагрівання та високотемпературних витримок проявляються вищеописані переваги гідриду цирконію над ненаводненим цирконієм, що дозволяє отримати масивний зневоднений цирконій з густиною 98 % від теоретичного значення [105]. Механізм активації твердофазного спікання для гідриду цирконію відбувається за тими самими принципами, що й в гідриді титану, а саме через збільшення концентрації рівноважних вакансій у присутності водню [127] та підвищення дефектності кристалічної структури внаслідок фазових перетворень [138].

У роботі [105] показано, що синергетичне використання сумішей двох гідридів (титану і цирконію) при синтезі бінарних сплавів системи Zr-Ti дозволяє підсилити позитивний вплив водню на дифузійно-контрольовані процеси спікання. Зокрема, позитивним моментом є різниця в температурах десорбції водню з цирконію та титану, оскільки дозволяє продовжити вплив водню на активацію спікання системи частинок до вищих температур. Ці результати стали підґрунтям для виробництва порошковим способом бінарних сплавів системи Zr-Ti, а також багатокомпонентних матеріалів на основі цієї системи. Так на прикладі складу 60%Zr-40%Ti було показано, що використання сумішей двох гідридів дозволяє досягти густини сплавів

98–98,5% від теоретичної (тобто, залишкова пористість була знижена до 1,5-2%), а при використанні ненаводнених порошків густина сягає лише 95-96,5% (4,5-5% пор).

Окремі дослідження [73, 139] було проведено із синтезу сплавів на основі системи Zr-Ti-Nb із використанням гідридного порошкового підходу. Особливістю сплавів цієї системи, синтезованих методом пресування та спікання порошкових сумішей двох гідридів і порошку ніобію, є суттєво більша залишкова пористість (близько 5%), ніж для раніше синтезованих з використанням цього ж гідридного підходу титанових та бінарних Zr-Ti сплавів (1-3%), що пояснювали внеском ефекту Френкеля в еволюцію пористої структури гетерогенної системи частинок при її хімічній гомогенізації й спіканні. Також було продемонстровано можливість отримання високопористих сплавів [73] медичного призначення, оскільки саме висока пористість поверхні необхідна в специфічних випадках для кращого контакту імплантату з біологічними тканинами.

1.7. Модифікація структурних станів сплавів на основі титану і цирконію з використанням деформаційної обробки

При створенні сплавів за порошковим підходом важливим мікроструктурним параметром, що визначає механічні й фізичні характеристики, є рівень залишкової пористості. Досягнення високих показників міцності, пластичності, втомної міцності вимагає мінімізації об'ємної частки пор як безпосередньо а процесі спікання частинок [140], так і після нього з використанням додаткового впливу на матеріал для досягнення практично безпористих станів [139]. В окремих випадках [73] (наприклад, для зниження модуля Юнга, кращої інтеграції поверхні імплантату в біологічні тканини, при створенні систем фільтрації рідин або газів) збільшення об'ємного вмісту пор, навпаки, є корисним, що вимагає створення строго контрольованого загального об'ємного вмісту та розмірів індивідуальних пор.

Проте, на завершальних етапах синтезу внаслідок росту зерна процеси заліковування пор за механізмом дифузії вакансій від пор до найближчих місць їх анігіляції гальмуються або взагалі зупиняються через розвиток альтернативних

процесів коалесценції пор. Одним з найвідоміших механізмів коалесценції є модель Сльозова [141]. Вона [141-142] описує рівноважну концентрацію вакансій поблизу пори та потік вакансій від пори до найближчих стоків:

$$c_R = c_\infty + \frac{2\sigma c_\infty V_{at}}{kTR}$$

$$j_R = -D \frac{\partial c}{\partial r}$$

Де c_∞ – концентрація насиченого твердого розчину, σ – міжфазна поверхнева енергія, V_{at} – об'єм атома розчиненої речовини. Тому щоб активувати процеси заліковування пор та досягнути необхідних властивостей матеріалу необхідно спрямувати рух вакансій до найближчих стоків (границі зерен, дислокації, поверхня матеріалу) та збільшити їхню густину. Зокрема, у цій моделі [141-142] потік вакансій j_P від пор до найближчих стоків при прикладенні зовнішнього тиску P збільшується згідно з рівнянням:

$$\frac{j_P}{j_0} \approx 1 + \frac{P}{P_0}$$

Тому для зменшення об'ємного вмісту пор широко застосовують різні види термічної і термомеханічної обробки матеріалів [42, 143, 144], незважаючи на те, що це призводить до ускладнення процесу виготовлення. Наприклад, гаряче деформування попередньо спечених сплавів [104], крім зменшення пористості, дає змогу модифікувати мікроструктуру матеріалу, позитивно вплинувши на комплекс його характеристик. Зокрема, авторами роботи [139] було показано, що за допомогою подальшого гарячого деформування шляхом прокатування можна суттєво підвищити міцність (~ 1130 МПа) і пластичність (~ 15 %) на розтяг сплавів системи Zr-Ti-Nb, виготовлених за порошковим підходом.

Ще однією з відомих обробок є гаряче ізостатичне пресування [145-148], яке забезпечує заліковування пор та подрібнення зерен [149-152], що за умови оптимізації структури значно покращує механічні властивості матеріалу [148, 150, 153].

Крім того, необхідних механічних характеристик матеріалу можна досягти за допомогою інтенсивних методів пластичної деформації, наприклад, багатопрохідної

гвинтової екструзії [154, 155]. Суть цього підходу полягає в наданні матеріалу великих значень деформації зі збереженням лінійних розмірів заготовок [156]. Авторами робіт [155-158] було показано, що для підвищення міцності та твердості матеріалу потрібно декілька циклів обробки цим методом, при цьому інтенсивна пластична деформація призводить до різкого збільшення дефектності кристалічної структури та нагартування, і відповідно бажаної зміни показників міцності. Зокрема, у роботі [155] показано, що створення нагартованих високодефектних структур забезпечує підвищення міцності однофазного технічно чистого титану з 473 МПа до 617-641 МПа.

Одним з методів інтенсивної пластичної деформації є крутіння під високим тиском [159-160]. Його використовують для отримання ультрадрібного зерна (100 – 500 нм) [143]. Завдяки створенню при такому методі деформування наноструктурних станів забезпечуються значно кращі механічні властивості, ніж у відповідних матеріалах з великими зернами [159-162]. Застосування цього методу [143] значно підвищує міцність (з 800 МПа до 1100 МПа) β титанового сплаву системи Ti-Nb-Ta-Zr, зокрема завдяки створенню однорідної наноструктури. З іншого боку, зростання міцності супроводжується певним зниженням пластичності (до 7 %). У роботі [143] також є дані щодо можливості зниження модуля Юнга (з 65 до 60 ГПа) під впливом інтенсивного деформування, що було пояснено подрібненням зерна до нанорозмірів [163-165]. Вважають, що сплав системи Ti-Nb-Ta-Zr демонструє зменшення модуля Юнга зі збільшенням циклів деформації через збільшення об'ємної частки пружно слабких мікроструктурних елементів [163, 166], таких як межі зерна та потрійні стики, що виникають при подрібненні зерен до нано розмірів. Ці структурні елементи призводять до пом'якшення матеріалу [167] через збільшення відстані взаємодії зі збільшенням площі міжфазної поверхні [164, 168]. Тому зменшення розміру зерна суттєво впливає на модуль Юнга сплаву системи Ti-Nb-Ta-Zr під час деформації крученням під високим тиском шляхом збільшення об'ємної частки нерівноважних границь зерен та потрійних стиків [169-170]. Проте існує й інший погляд, згідно з яким розмір зерна не впливає на модуль пружності [171].

Висновки та постановка завдань дослідження

З аналізу літературних джерел видно, що α -цирконієві сплави з ГЦУ структурою є стратегічними конструкційними матеріалами, які широко застосовують у ядерній енергетиці. Цирконій також має значні перспективи для створення біосумісних сплавів, зокрема й зі зниженим модулем Юнга. Особливої уваги заслуговує розробка низькомодульних сплавів на основі системи Zr-Ti-Nb із β ОЦК структурою, які можна застосовувати у медицині як матеріал під час виготовлення ортопедичних та стоматологічних імплантатів, а також для виробництва корозійностійких пружних елементів із достатніми показниками міцності для потреб машинобудування. Оскільки традиційні методи виготовлення цих матеріалів не завжди забезпечують формування бажаних структурно-фазових станів, що негативно впливає на фізико-механічні характеристики і до того ж є досить затратними, є великі перспективи у створенні цих сплавів з гетерогенних систем порошкових частинок. Формування однорідного фазового складу і мікроструктури сплавів за таким підходом відбувається внаслідок дифузійно-контрольованих процесів хімічної гомогенізації та спікання систем частинок, що вимагає розроблення методів активації цих процесів. Для активації твердофазної дифузії значні перспективи має використання тимчасового легування частинок воднем, тобто використання гідридів цирконію і титану як стартових матеріалів з наступним фазовим перетворенням гідридів в метали та впливом такого перетворення на збільшення дефектності кристалічної структури. Переваги та особливості гідридного підходу детально досліджено для синтезу титанових сплавів різних систем легування, проте існують лише кілька робіт, які свідчать про перспективність цього підходу для синтезу сплавів на основі цирконію. Враховуючи, що склад сплаву, який синтезується, визначає еволюцію фазового складу та мікроструктури гетерогенної системи частинок і об'ємні ефекти, зокрема викликані десорбцією водню та спіканням, при перетворенні такої системи в масивний матеріал, досягнення бажаного комплексу фізико-механічних характеристик синтезованих матеріалів необхідне детальне розуміння особливостей

усіх вищевказаних процесів в залежно від хімічного складу системи. Тому потрібно провести систематичні дослідження, щоб зрозуміти фізичні процеси, фазові перетворення й ефекти, що їх супроводжують, а також причини і механізми, які визначають формування фазово-структурних станів синтезованих сплавів різних систем легування на основі цирконію. Це дасть змогу розробити методи керованого впливу на дифузійно-контрольовані процеси заліковування пористості та гомогенізації системи при синтезі для досягнення бажаних комплексів фізико-механічних характеристик.

Отже, **метою** цього дослідження є встановлення загальних закономірностей формування структури, фазового стану та фізико-механічних характеристик цирконієвих сплавів при їх синтезі з сумішей наводнених порошків для отримання однорідних матеріалів визначеного фазового складу із контрольованим рівнем залишкової пористості, характеристики яких будуть відповідати вимогам практичного використання.

Для досягнення поставленої мети сформульовано такі дослідницькі задачі:

- 1) встановити загальні закономірності об'ємних ефектів, в тому числі викликаних десорбцією водню та спіканням, при вакуумному нагріванні гетерогенних сумішей наводнених частинок, в залежності від загального хімічного складу системи;
- 2) визначити особливості процесів хімічної гомогенізації, еволюції пористої структури та мікроструктури системи частинок при синтезі сплавів різного складу.
- 3) визначити фактори та механізми впливу на процеси формування фазово-структурних станів синтезованих сплавів з метою отримання фазово, хімічно й структурно однорідних матеріалів з мінімізованим об'ємним вмістом пор.
- 4) встановити вплив сформованих при синтезі фазово-структурних станів сплавів на їх основні механічні властивості.
- 5) дослідити потенціал додаткового деформаційного впливу на модифікацію мікроструктури синтезованих сплавів з метою оптимізації їх механічних властивостей.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКИ

2.1. Сплави, обрані для дослідження, та вихідні матеріали

У роботі досліджено синтез сплавів систем легування Zr-Sn, Zr-Nb, Zr-Sn-Nb-Fe, Zr-Sn-Nb-Fe-Bi, Zr-Ti-Nb. Склади сплавів, обрані для дослідження, наведено в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1. Склади сплавів та порошки, використані для їхнього синтезу

Склад сплавів, мас.%	Використані порошки у сумішах
Zr-1,5Sn	ZrH ₂ , Sn
Zr-1Nb	ZrH ₂ , Nb
Zr-1,2Sn-1,0Nb-0,4Fe	ZrH ₂ , Nb та Fe, лігатура Zr-Sn.
Zr-0,9Sn-1,0Nb-0,4Fe-0,3Bi	ZrH ₂ , Nb, Fe, Bi, лігатура Zr-Sn.
59Zr-19Ti-22Nb	ZrH ₂ , TiH ₂ , Nb
	ZrH ₂ , TiH ₂ , Nb(H)
	ZrH ₂ , TiH ₂ , лігатура Zr-Nb
	ZrH ₂ , лігатура Ti-Nb
35Zr-39,5Ti-25,5Nb	TiH ₂ , ZrH ₂ , Nb
	TiH ₂ , лігатура Zr-Nb
	ZrH ₂ , TiH ₂ , лігатура Ti-Nb
39Zr-36,1Ti-24,9Nb	TiH ₂ , ZrH ₂ , Nb
47,8Zr-32,7Ti-19,5Nb	TiH ₂ , ZrH ₂ , Nb
20Zr-43Ti-37Nb	TiH ₂ , ZrH ₂ , Nb

Однофазні α сплави Zr-1Nb, Zr-1,5Sn та Zr-1,2Sn-1,0Nb-0,4Fe (тут і далі мас. %) було обрано для досліджень, оскільки ці матеріали широко використовують у ядерній енергетиці як конструкційні елементи ТВЕЛів [11, 13, 172-175.]. Дослідження даних матеріалів проводилося у співробітництві з ННЦ «Харківський фізико-технічним інститут» НАН України. Сплав Zr-0,9Sn-1,0Nb-0,4Fe-0,3Bi обрано як аналог композиції Zr-1,2Sn-1,0Nb-0,4Fe. Частину олова замінили на вісмут, оскільки він має кращу корозійну стійкість і менший переріз захоплення теплових нейтронів, ніж олово.

Як уже було сказано раніше, сплав 59Zr-19Ti-22Nb – перспективний низькомодульний матеріал з однофазною β структурою, який можна застосовувати для виготовлення біомедичних імплантатів [74]. Проте, його створення за порошковими технологіями веде до збереження високої пористості [74]. Це зумовлює потребу детального дослідження процесів синтезу для отримання фазово-структурних станів, як забезпечать достатній комплекс характеристик.

Сплави 35Zr-39,5Ti-25,5Nb, 39Zr-36,1Ti-26,9Nb, 47,8Zr-32,7Ti-19,5Nb та 20Zr-43Ti-37Nb, за даними теоретичних розрахунків [77], мають значні перспективи для зниження модуля Юнга. Ці сплави раніше не були експериментально досліджені, тому проведення їхнього синтезу для експериментальної перевірки потенціалу фізико-механічних характеристик є актуальним.

З метою виготовлення обраних для дослідження сплавів використано такі вихідні матеріали: використовували йодидний цирконій ТУ 95.46-97, титанову губку марки ТГ110, порошок ніобію промислового виробництва ГОСТ 26252-84, олово ГОСТ 860-75, порошок заліза ГОСТ 9849-86, вісмут ГОСТ 10928-90. Для виготовлення наводнених порошків (гідридів) цирконію, титану, та ніобію відповідні стартові матеріали піддавали процесу наводнення, який проводили у вакуумній печі. На першому етапі нагрівали матеріал (титан та ніобій – до 700 °С, цирконій – 750 °С) з витримкою 15-20 хв, ця операція проводиться з метою розчинення оксидної плівки на поверхні вихідних матеріалів, що забезпечує вільне проникнення водню в матеріал. На наступному етапі відбувалося зниження температури до 600-650 °С та напуск водню у вакуумовану камеру й досягнення парціального тиску водню 30-

50 кПа в камері печі. Далі поетапно знижували температуру на 50 °С з витримкою при кожній температурі по 15 хвилин у водневій атмосфері. Закінчення процесу наводнення відбувається при температурі 300-350 °С, після чого наводнені матеріали повільно охолоджуються з піччю. Ці режими дозволяють насичувати метали воднем до стану однофазних гідридів, що підтверджують результати рентгенівського аналізу та гравіметрії. Зокрема, масова частка водню після процесу наводнення за вказаними режимами складає: у цирконії ~ 1,9%, у титані ~ 3,5%. Наводнені матеріали характеризуються крихкістю та зниженою міцністю, що необхідно для їх легкого подрібнення до порошкового стану заданої дисперсності.

Під час синтезу сплавів (таблиця 2.1) використано наводнені порошки, ненаводнені порошки Nb, Fe, Sn, Bi. Крім того, у деяких експериментах використовували наводнені порошкові лігатури складу 46Ti-54Nb, 58Zr-42Nb і 75Zr-25Sn (мас. %). Зливки лігатур вказаного складу було виготовлено методом електродугового переплаву в аргоні вихідних металів. Вихідну металеву шихту відповідного складу сумарною масою до 30 грамів переплавляли 4-5 разів з переверненням зливка для досягнення необхідної гомогенності матеріалу. Типовий вигляд отриманих злиwkів лігатури зображено на рис. 2.1.



Рис. 2.1. Типовий вигляд зливка виготовленої лігатури.

У разі потреби подальшої гомогенізації, лігатури відпалювали при температурі 1000 °С у вакуумній печі протягом 3-4 годин, після чого для переведення в порошковий стан зливки було наводнено за режимом, аналогічним до режиму наводнення титану.

2.2. Методики синтезу сплавів з порошкових матеріалів та додаткової термічної і термомеханічної обробки

2.2.1. Синтез сплавів

Загальна технологічна схема виготовлення сплавів, яка використовувалася у роботі, наведена на рис. 2.2.



Рис. 2.2. Технологічні стадії виготовлення сплавів заданого складу

Для виготовлення стартових порошків необхідної дисперсності наводнені масивні матеріали (гідриди цирконію ZrH_2 та титану TiH_2 , зливки лігатур) переводили в диспергований стан шляхом механічного подрібнення з використанням планетарного млина Retsch PM100. Гідрид цирконію та наводнені лігатури розмелювали в сталевому стакані об'ємом 250 мл, зі сталевими кулями. Швидкість

обертання стакану складала 640 об/хв, розмелювання тривалося 20-25 секунд. Щоб уникнути забруднення, наводнену титанову губку розмелювали в титановому стакані аналогічного об'єму з титановими кулями при швидкості обертання 640 об/хв протягом 10-15 секунд. Зважаючи на короткий час розмелювання, під час цього процесу не використовували захисної атмосфери.

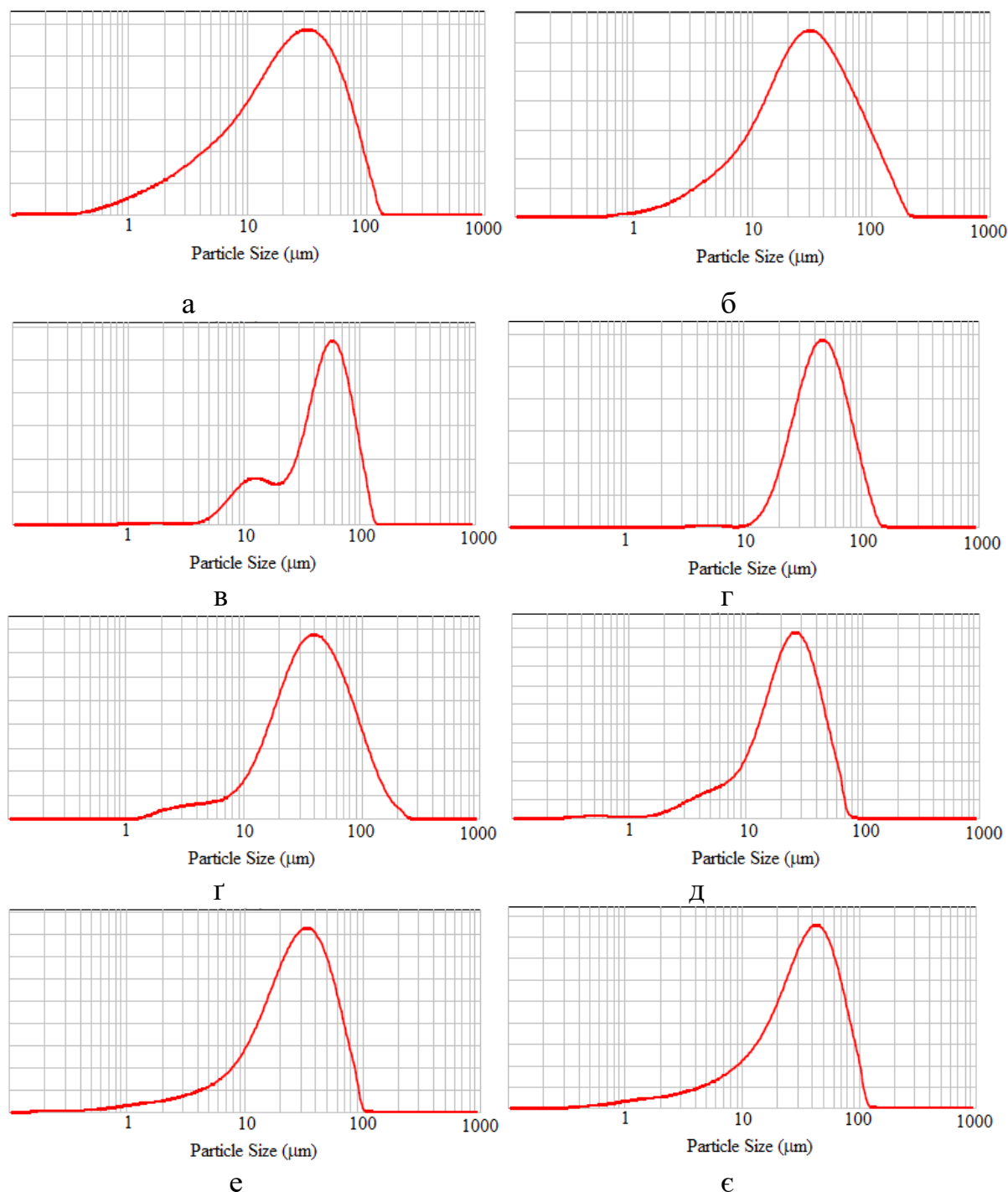


Рис.2.3. Криві розподілу за розмірами виділених фракцій частинок: ZrH₂ (а), TiH₂ (б), Nb (в), Fe (г), Bi (д), та лігатур Zr-Sn (е), Zr-Nb (ж) та Ti-Nb (з).

Частинки розмелених наводнених матеріалів потрібної розмірної фракції, а також вихідних порошків (ніобію та наводненого ніобію, олова, заліза, вісмуту) відбирали за допомогою сит. У більшості експериментів використано виділені фракції порошків гідридів титану та цирконію розмірами менше ніж 100 мкм, а порошків ніобію, наводненого ніобію, олова, заліза, вісмуту та наводнених лігатур – менше 63 мкм (рис.2.3).

В окремих, спеціально обумовлених експериментах для визначення впливу розмірного фактору на процеси формування сплавів, використано розмірні фракції частинок менше 40 мкм. Типову морфологію деяких порошків наведено на рис. 2.4.

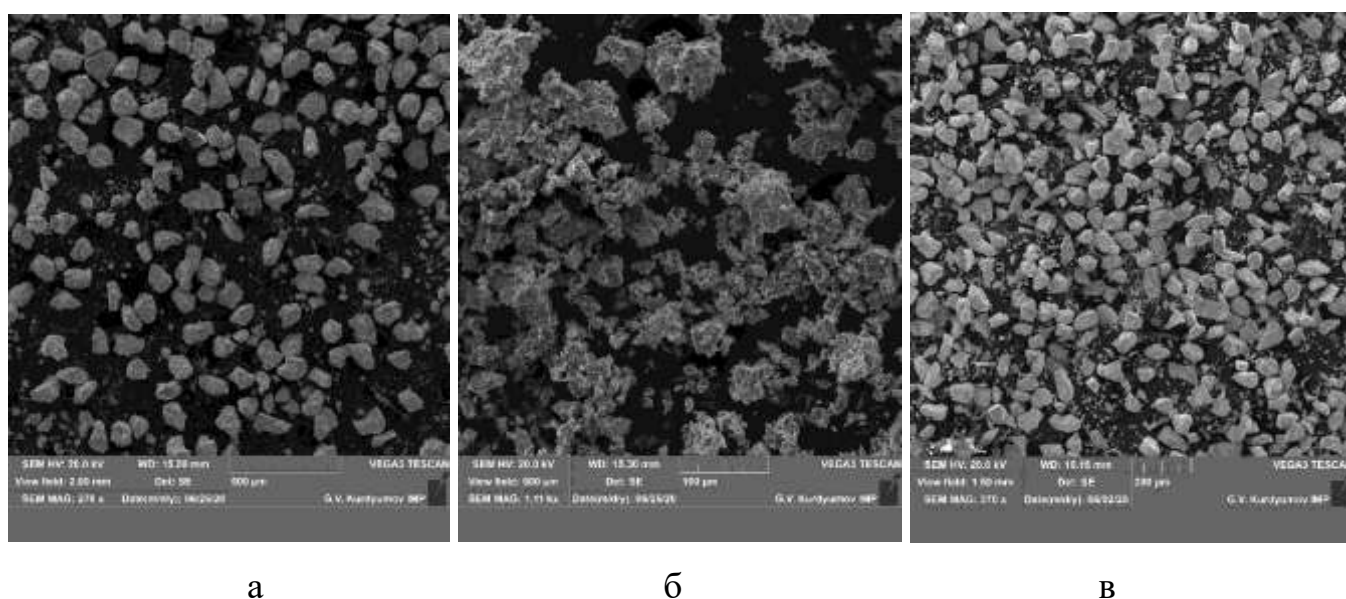


Рис. 2.4. Морфологія порошків: а - гідриду цирконію, б - гідриду титану, в – ніобію.

Порошки змішували у відповідних пропорціях, забезпечуючи необхідний хімічний склад сумішей, що відповідає складу синтезованих сплавів. Змішування відбувалося протягом шести годин за методом «п'яної бочки» – в циліндра, що обертається, нахилоного під кутом 45^0 . Цей режим змішування дав змогу досягнути достатньої однорідності багатокомпонентних систем частинок.

Компактування сумішей відбувалося методом холодного пресування в сталевих прес-формах циліндричної форми (діаметр пресованих зразків 10 мм, висота до 10-15 мм), та призматичної (розміри зразків 65 x 10 x 10 мм і 70 x 20 x 14 мм). У більшості експериментів тиск пресування складав 650 МПа, в окремих випадках

використовували зміну тисків у межах 300-960 МПа. Спресовані зразки нагрівали для синтезу сплавів у вакуумній печі СШВЕ-1,25/25-И2 (стартовий рівень вакууму $\sim 10^{-3}$ Па) зі швидкістю 10 °С/хв до температури 1250°С із подальшою витримкою 4 год, після чого охолоджували разом із піччю. Такий режим нагрівання забезпечував десорбцію водню з наводнених порошків, хімічну гомогенізацію та спікання гетерогенних систем порошкових частинок, формуючи масивні однорідні сплави. У деяких експериментах для визначення еволюції мікроструктури та густини зразків у процесі розвитку спікання, нагрівання зразків зупиняли при температурах в інтервалі 300-1250°С, після чого відразу охолоджували разом із піччю.

2.2.2. Термоциклування

З метою зниження пористості синтезованих сплавів у режим вакуумного нагріву (рис. 2.5) пресованих порошкових зразків було додатково включено термоциклування навколо температур $\alpha \leftrightarrow \beta$ переходу для цирконію (863 °С) і титану (882 °С). Відомо, що збільшення дефектності кристалічної структури під час фазових переходів може суттєво вплинути на активацію дифузії, яка визначає процес синтезу й заліковування пор. Для дослідження впливу термоциклування на активацію заліковування пористості зразки нагрівали до температур 920 °С з подальшим охолодженням до 750 °С, після чого знову нагрівали та охолоджували між вказаними температурами. Загалом схема нагрівання містила 4 цикли навколо температур $\alpha \leftrightarrow \beta$ переходу, після завершення термоциклування зразки нагрівали до температури 1250 °С, витримуючи при ній протягом 4-ох годин.

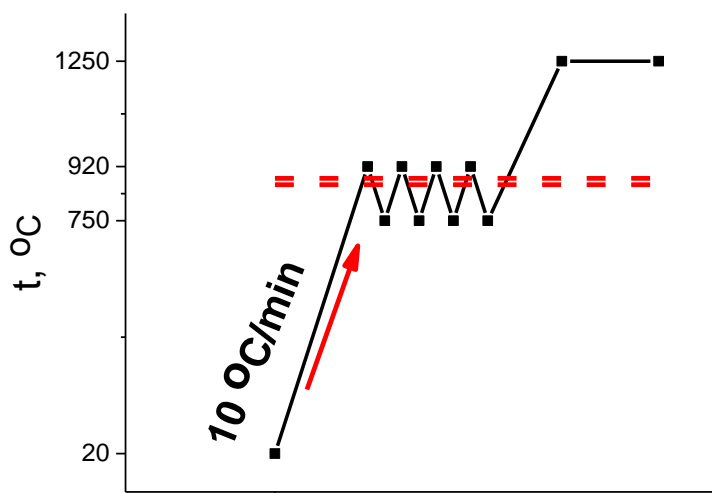


Рис. 2.5. Схема нагрівання зразків з термоцикуванням при синтезі

2.2.3. Використання двостадійного синтезу

У випадках, якщо вищеописані параметри порошкового підходу і режим синтезу не забезпечували достатнього зниження пористості та досягнення хімічної однорідності кінцевого матеріалу, з метою формування малопористих повністю хімічно, фазово й мікроструктурно однорідних сплавів і підвищення їх механічних характеристик, застосовано двостадійний метод синтезу. За такого підходу попередньо спечені порошкові пресовки (з високою пористістю і частково гомогенізовані) наводненнювали за вищеописаними режимами з метою окрихчення, після чого механічно подрібнювали, формуючи леговані наводнені частинки. У процесі подрібнення порошкові частинки додатково перемішували, що сприяло кращій однорідності утвореної системи. Розмірну фракцію частинок менше ніж 100 мкм пресували під тиском ~ 640 МПа, після чого знову нагрівали до температури $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ з подальшою ізотермічною витримкою протягом 4-ох годин.

2.2.4. Деформаційна обробка матеріалу

Для зменшення об'ємної частки пор в умовах розвитку їх коалесценції та модифікації мікроструктури отриманого матеріалу застосовано методи гарячої та холодної деформації, зокрема досліджено вплив холодного прокатування, гарячого пресування, кування та крутіння під високим тиском.

Холодне деформування зразків довжиною 65 мм і поперечним перерізом 20x20 мм проводили при кімнатній температурі шляхом прокатування, прагнучи досягти максимальних ступенів деформації без руйнування матеріалу.

Для гарячого пресування використовували спечені зразки паралелепіпедної форми довжиною ~ 60 мм, шириною ~ 20 мм та товщиною ~ 9 мм. Щоб запобігти окисленню під час пресування при високій температурі зразки вкривали сумішшю, що складалася з порошкового скла, тетрабонату натрію та силікатного клею. Після висихання захисного шару зразки поміщали в сушильну шафу для випаровування води з силікатного клею. Далі їх закладали в піч BIFATERM-4 та нагрівали на повітрі до температури 900 °C. При температурах, вищих за 850 °C, порошкове покриття зі скла плавиться та обволікає зразок тонкою скляною плівкою, що захищає матеріал зразків від контакту з повітрям та від окислення. Після витримки протягом 10 хвилин при цій температурі зразки виймали з печі та поміщали під гідравлічний прес, прикладений тиск складав 780 МПа.

Для деформації методом кування використовувались циліндричні зразки, висотою 12 мм та діаметром 10 мм. Для цього зразки нагрівали на повітрі в печі BIFATERM-4 до 700–800 °C. Після витримки в печі протягом приблизно 4–5 хв зразки виймали і кували на сталевому ковадлі молотом з досягненням ступенів деформації 70–75%.

Деформування спечених зразків методом крутіння під високим тиском здійснювалося у співпраці з дослідницькою групою проф. Я. Ю. Бейгельзімера (ДонФТІ ім. О. О. Галкіна НАН України) за таких параметрів: тиск – 5 ГПа, число обертів – 10, кутова швидкість обертання – 0,2 рад/сек, при діаметрі зразка 9 мм, та товщині 1,5 мм.

2.3. Методики дослідження порошкових матеріалів та синтезованих сплавів

Оскільки стартові порошкові частинки мають різну морфологію, то ситовий аналіз не завжди може забезпечити достатню точність при визначенні розмірів частинок у межах виділеної відсівом фракції. Тому реальні розміри частинок перевіряли за допомогою лазерного дифракційного аналізатора Malvern Mastersizer 2000 з приставкою Hydro 2000MU. Схема роботи аналізатора зображена на рис. 2.6. Спочатку порошок засипають у дистильовану воду, отримана суспензія піддається ультразвуковому впливу для уникнення коагуляції частинок, після чого в процесі вимірювання проходить через сфокусований промінь лазера. Кутовий розподіл інтенсивності розсіяного частинками світла вимірюють світлочутливі детектори. Розподіл частинок за розмірами обчислюють згідно з теорією світлорозсіяння Мі на основі кутового розподілу інтенсивності розсіяного світла, яка залежить від оптичних властивостей поверхні частинок та їхніх розмірів.

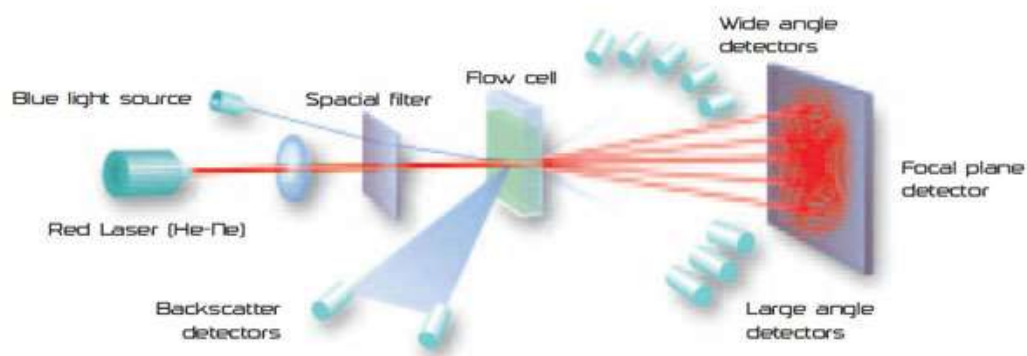


Рис. 2.6. Схема лазерного дифракційного аналізатора Malvern Mastersizer 2000.

Фазовий склад порошкових та спечених матеріалів досліджували рентгенівським методом з використанням дифрактометра RIGAKU ULTIMA-3M з випромінюванням $\text{CuK}\alpha_{1,2}$.

Мікроструктурні дослідження проводили методом оптичної мікроскопії (мікроскоп Olympus IX-70) та сканувальної електронної мікроскопії (TESCAN VEGA 3) у режимах вторинних та оберненорозсіяних електронів.

Сканувальний мікроскоп обладнано рентгенівським детектором Brucker, що дозволяло визначати локальний хімічний склад досліджених зразків. Пористість зразків на різних стадіях процесу спікання частинок визначали з аналізу шліфованих поверхонь металографічних зразків. Для вимірювання густини пресованих порошкових зразків та її зміни на різних стадіях формування сплавів використано гідростатичний метод (аналітичні ваги Radwag з точністю до 0.0005 г), також густину обчислювали за вимірами маси та об'єму зразків, визначаючи їхні геометричні розміри.

Дослідження об'ємних ефектів внаслідок процесів десорбції водню з пресованих порошків та їх сумішей, а також спікання частинок в ході синтезу сплавів, здійснювали при нагріванні у вакуумі за допомогою автоматичного дилатометричного комплексу [176], схему якого зображено на рис. 2.7. Дослідження об'ємних ефектів проводилося при стартовому рівні вакууму, не гіршому за $7 \cdot 10^{-3}$ Па, під час нагрівання циліндричних зразків висотою до 10 мм і діаметром 6-8 мм до температури 1250 °С зі швидкістю 7 °С/хв.

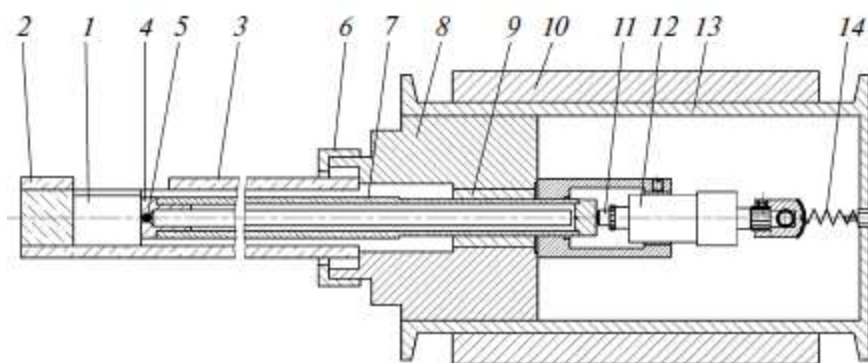


Рис. 2.7. Схема дилатометричного модуля: (1) вікно для завантаження зразка, (2) торець зовнішньої трубки з лейкосапфіровою заглушкою, (3) зовнішня трубка, (4) молибденова заглушка, (5) спай термопари, (6) фіксатор, (7) рухома втулка, (8) термостат, (9) підшипник, (10) охолоджувач, (11) рухомий шток датчика, (12) дилатометричний датчик, (13) корпус модуля і (14) пружина [176]

Водяне охолодження (10) розміщено на зовнішній поверхні циліндричного вакуумного корпусу (13) даного модуля. Мідний термостат (8) розміщено в корпусі, а на його торці прикріплено дилатометричний датчик (12). Рухомий шток (11) датчика з одного краю прикріплений до пружини, а іншого – впирається в лейкосапфіровий монокристалний трубчастий шток (7). Проводи термопар WRe_{5/20} проходять усередині штока (7), а спай (5) термопар кріпиться на молібденову заглушку (4) з, що контактує зі зразком для надійних вимірювань його температури. Поверхня штока (7) відшліфована і рухається на лінійному підшипнику (9), розміщеному в термостаті. Монокристалічна трубка (3) лейкосапфіру прикріплена до іншого краю термостата. Вікно (1) для установки зразка вирізається в трубці між торцевою стінкою штоку (11) і лейкосапфіровою пробкою в кінці стінки (2) тієї ж трубки. Деталі, виготовлені з лейкосапфіру, вирізняються високою теплопровідністю, що сприяє рівномірному нагріванню досліджуваних зразків, крім того, лейкосапфір не взаємодіє з активними газами (киснем та воднем) при високих температурах [176].

Дослідження на високотемпературну повзучість проводили у вакуумній печі PV-1853 у вакуумі 10^{-3} Па за температур 750 °С- 850 °С та тисків 10 МПа - 25 МПа протягом 1-5 годин. Для цього використовували циліндричні зразки висотою 10 мм і діаметром 10 мм (рис. 2.8).



Рис. 2.8. Загальний вигляд зразків для досліджень процесів високотемпературної повзучості.

Механічні властивості синтезованих сплавів досліджували випробуваннями на розрив машиною Instron 3376 при кімнатній температурі. Циліндричні зразки на розрив були виготовлені за стандартом ASTM E8M-04. Розміри зразка склали: $G = 25$ мм, $W = 4$ мм, $R = 6$ мм, $L = 45$ мм, $A = 32$ мм, $B = 30$ мм, $C = 8$ мм (рис. 2.9).

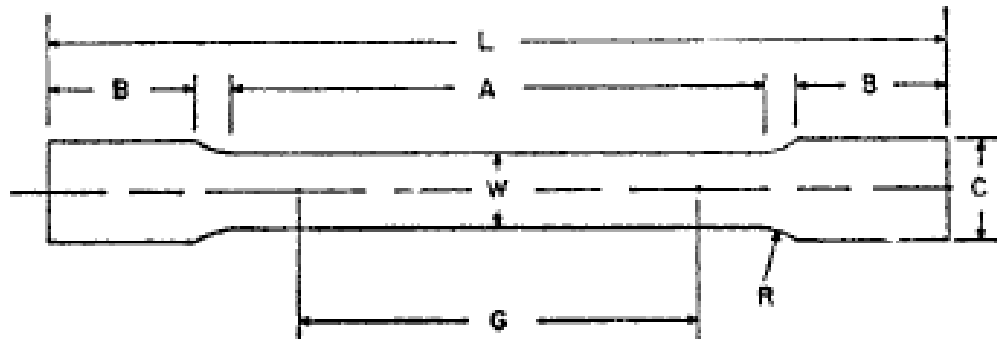


Рис. 2.9. Схема зразків для проведення випробувань на розтяг

Мікротвердість за Віккерсом вимірювали за допомогою приладу Wolpert Wilson Instruments 452 SVD.

Вимірювання модуля Юнга синтезованих сплавів здійснювали неруйнівним методом імпульсного збудження на установці RFDA Professional System 24. Визначення модуля Юнга проводилося вимірюванням резонансних частот. Отриманий сигнал обчислений швидким перетворенням Фур'є. Спеціальне програмне забезпечення визначає резонансну частоту з високою точністю для розрахунку пружних властивостей на основі теорії Ейлера-Бернуллі. Робоча формула для визначення модуля Юнга в цьому методі:

$$E = 0.9465 \left(\frac{m f_f^2}{b} \right) \left(\frac{L^3}{t^3} \right) T_1, \text{ де}$$

E – модуль Юнга, m – маса, b – ширина, L – довжина, t – товщина зразка, f_f – фундаментальна резонансна частота матеріалу, T_1 – корекційний фактор для згинальної моди коливань, що залежить від товщини зразка, його коефіцієнта Пуассона та сили удару. Формула для визначення T_1 :

$$T_1 = \left[1 + 6,585(1 + 0,0752\mu + 0,8109\mu^2) \left(\frac{t}{L} \right)^2 \right], \text{ при } L/t \geq 20, \text{ де}$$

μ – коефіцієнт Пуассона.

РОЗДІЛ 3.

ЗАГАЛЬНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ СИНТЕЗУ НИЗЬКОЛЕГОВАНИХ α СПЛАВІВ ЦИРКОНІЮ З ПОРОШКОВИХ СУМІШЕЙ НА ОСНОВІ ZrH_2

3.1. Формування фазово-структурних станів сплавів системи Zr-Sn

Дослідження процесів синтезу цирконієвих сплавів з використанням порошкового гідриду цирконію було розпочато з відносно простих подвійних систем Zr-Nb та Zr-Sn. Сучасні промислові сплави цих систем легування містять відносно малу кількість легувальних елементів (1-1,5%), тому загальні закономірності фазових перетворень, формування мікроструктури й ущільнення таких порошкових сумішей при нагріванні повинні бути досить близькими до закономірностей поведінки порошкового гідриду цирконію, досліджених раніше [137]. Водночас наявність незначної кількості легувальних порошків у таких сумішах вносить певні характерні особливості в процес синтезу, які дозволяють визначити роль легувальних доданків у формуванні фазово-структурних станів і властивостей сплавів.

Особливість синтезу сплаву Zr-1,5Sn цим способом полягає у наявності в суміші частинок легкоплавкого олова, яке, при розчиненні в кристалічній ґратці цирконію підвищує температуру $\alpha \rightarrow \beta$ фазового перетворення, оскільки є α стабілізатором (рис. 3.1). Частинки олова в суміші $ZrH_2+1,5Sn$ повинні плавитися при температурі 232 °С. Тому подальше нагрівання порошкових зразків і спікання частинок гідриду цирконію буде відбуватися за участі розплавленого олова на ранніх стадіях, що дозволяє встановити характерні закономірності формування однорідного сплаву в присутності рідкої фази. Проте далі, оскільки заданий склад Zr-1,5Sn відповідає однофазному α ГЦУ твердому розчину, згідно з діаграмою станів (Рис. 3.1), в процесі синтезу повинні формуватися лише твердофазні стани. При цьому тимчасове формування рідких фаз, як правило, суттєво впливає на процеси ущільнення порошкових систем при синтезі сплавів. Відомо, що формування рідких фаз при синтезі сплавів з порошкових сумішей може призвести як до значного

утворення пор (що є характерним, наприклад, для систем Ti - Al [177] і Ti - Fe [178]), так і навпаки, до активації ущільнення (наприклад, у системах W - Cu, W - Ni та Cu - Sn [179]), що сприяє зменшенню об'ємної частки пор. Зважаючи на ці факти, необхідно було встановити, яким чином плавлення частинок олова вплине на процеси синтезу сплавів цієї системи.

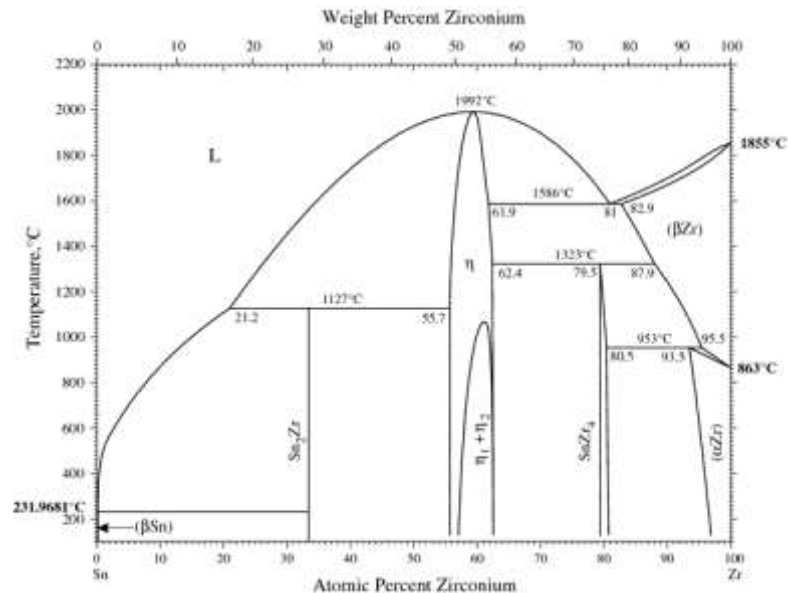


Рис. 3.1. Діаграма станів бінарної системи Zr-Sn [180].

Для підсилення можливих ефектів, пов'язаних з плавленням олова, було досліджено модельну суміш $\text{ZrH}_2 + 10\text{Sn}$ зі збільшеним вмістом олова та застосовано метод диференціальної сканувальної калориметрії (крива 1 на рис. 3.2), щоб визначити основні температурні значення фазових перетворень, які відбуваються за нагрівання такої суміші. Перший ендотермічний ефект, що спостерігається при 231 °C, пов'язаний з плавленням частинок олова, а наступні ефекти (у межах 390-800 °C) є результатом десорбції водню з гідриду цирконію та утворення зневоднених частинок цирконію (фазові перетворення $\epsilon\text{ZrH}_2 \rightarrow \delta\text{ZrH}_2 \rightarrow \beta\text{Zr} \rightarrow \alpha\text{Zr} + \text{H}_2$ [137]). При цьому калориметрична крива досліджуваної порошкової суміші в діапазоні температур 300-1200 °C практично збігається з кривою нагрівання порошку гідриду цирконію (крива 2 на рис. 3.2) без будь-якого помітного впливу частинок олова на суміш. Наявність олова призводить до появи відносно слабкого екзотермічного піка лише при 1209 °C.

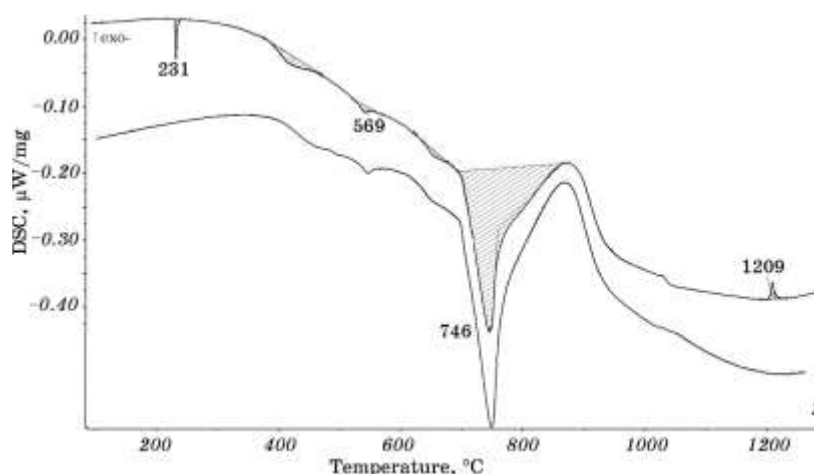


Рис. 3.2. Калориметричні криві нагрівання порошкової суміші складу $\text{ZrH}_2\text{-10Sn}$ (1) та порошку ZrH_2 (2).

Дослідження мікроструктури стартових пресованих сумішей $\text{ZrH}_{2+1,5}\text{Sn}$ показало, що вихідні частинки олова мають досить неправильну форму (рис 3.3), деформовані осколковими фрагментами гідридних частинок.

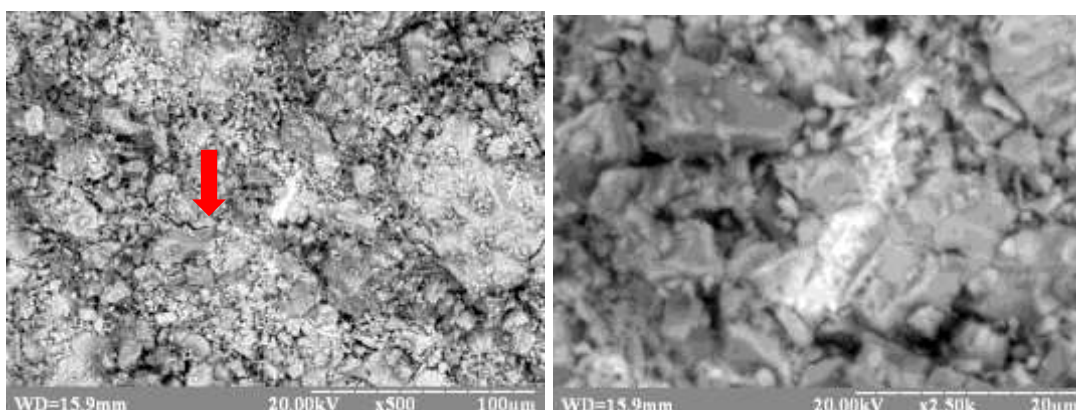


Рис. 3.3. Частинка олова в спресованій системі частинок складу $\text{ZrH}_2\text{+1,5\%Sn}$.

На рис. 3.4а продемонстровано, що після нагрівання зразків до температури 320 °C у структурі помітні сферичні частинки олова. Звідси очевидно, що при нагріванні вище за температуру плавлення частинки олова розплавилися, перетворившись на сферичні краплі під дією сил поверхневого натягу. При цьому важливо зазначити, що олово не розтікається між поверхнями сусідніх частинок гідриду цирконію. Отже, розплав олова не змочує гідридні частинки, і рідка фаза, утворившись, тривалий час зберігається без швидкої реакції з ними. За подальшого

росту температури вище, ніж 350-390 °С, розпочинається процес десорбції водню з гідриду цирконію, який, як уже було описано раніше [137], продовжується в температурному інтервалі до ~ 800 °С (при цьому відбувається вищезгадана послідовність фазових перетворень, що призводить до утворення зневодненого цирконію). Під час розвитку перетворення $\text{ZrH}_2 \rightarrow \text{Zr}$ і десорбції водню одночасно спостерігається розповсюдження рідкого олова між частинками цирконію, з якими олово починає прискорено реагувати. Це можна пояснити як поступовим підвищенням температури, так і значним збільшенням щільності дефектів кристалічної структури в зневодненій цирконієвій матриці. Обидва фактори мають позитивний вплив на прискорення дифузії та подальшу хімічну гомогенізацію системи. Тому після десорбції водню між дегідрованими частинками цирконію вже не видно сферичних крапель олова, але на місці рідкої фази залишаються пори, поверхня яких збагачена оловом (рис 3.4 б).

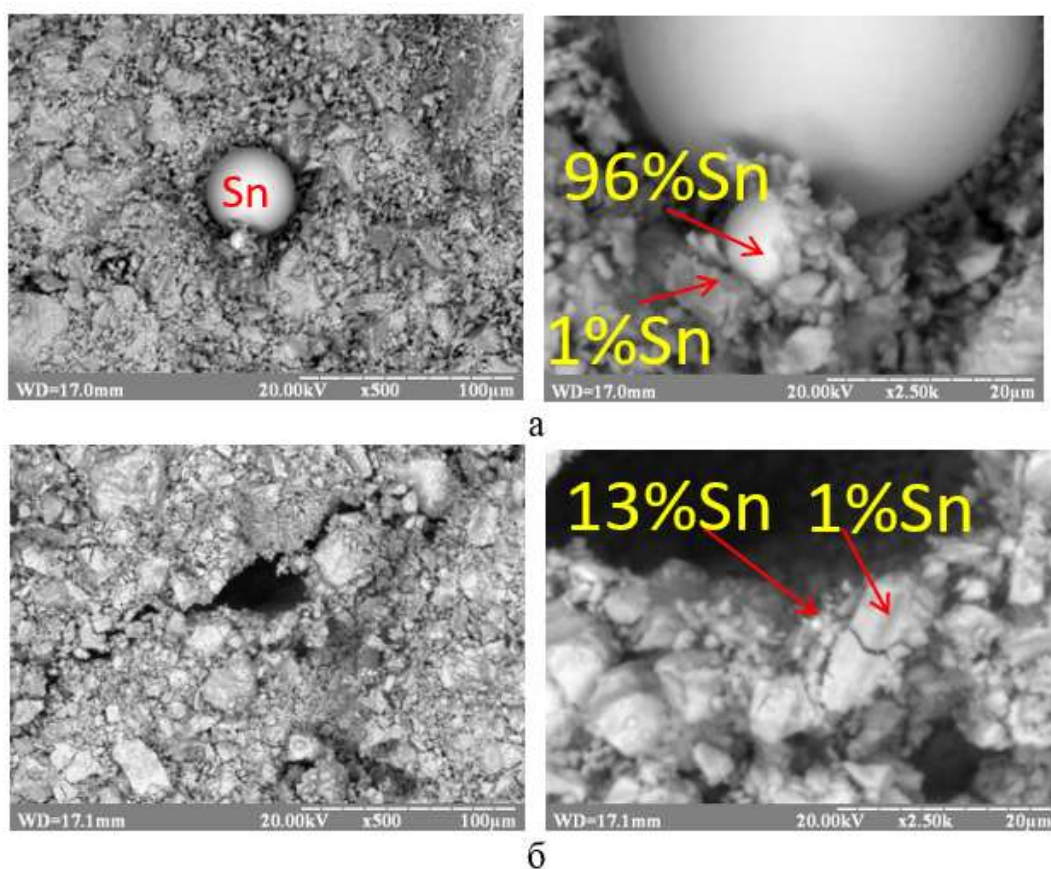


Рис. 3.4. Еволюція мікроструктури пресованих сумішей складу $\text{ZrH}_2+1,5\%\text{Sn}$, яка демонструє сферичні краплі олова після нагрівання до 320 °С (а) та пори, утворені на їх місці, після нагрівання до 800 °С (б).

Одночасно з утворенням пор на місці частинок олова, на цій стадії нагрівання помітне значне падіння густини (рис. 3.5) зразків. Це явище може бути пов'язане не тільки з появою пор унаслідок плавлення частинок олова, але й з характерним для гідриду цирконію порушенням зчеплення та появою щілин між його спресованими частинками, що є механізмом релаксації значної пружної енергії, накопиченої в стиснутих частинках [105]), викликане об'ємними ефектами фазових перетворень гідриду в метал.

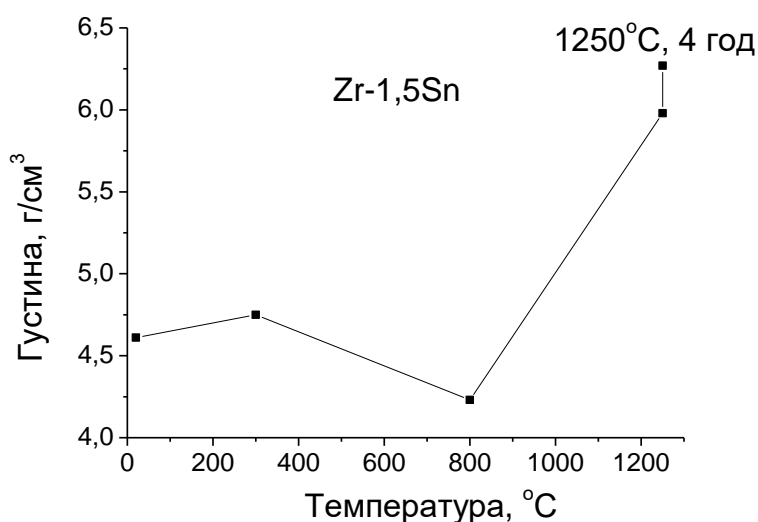


Рис. 3.5. Зміна густини зразків складу Zr-1,5Sn на різних етапах нагріву.

Отже, експериментальні дослідження мікроструктури порошкових систем свідчать, що вже від температури 800 °C (тобто нижче за температуру $\alpha \rightarrow \beta$ перетворення в чистому цирконії) формування сплаву відбувається твердофазним шляхом. Встановити послідовність фазових перетворень, що відбуваються при хімічній гомогенізації механічної суміші гідриду цирконію (цирконію) та олова під час її перетворення в однофазний α ГЦУ твердий розчин складу Zr-1,5Sn можна з аналізу літературних даних.

У роботі [181], показано, що фазоутворення в системі двох металів (цирконію і рідкої фази олова) у температурних межах 300 - 900 °C проходить з утворенням твердого інтерметаліду $ZrSn_2$ на першій стадії. Наступним етапом є формування інтерметаліду Zr_5Sn_3 (див. фазову діаграму на Рис. 3.1), при цьому утворення фаз

Zr_5Sn_4 чи Zr_4Sn виявлено. Тому для експериментального встановлення послідовності фазових перетворень ми провели рентгеноструктурний аналіз модельної суміші ZrH_2 -10Sn (рис 3.6) після неперервного нагрівання (швидкість $10\text{ }^{\circ}\text{C/хв}$) до температур активного виділення водню ($\sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$) та його завершення ($\sim 800\text{ }^{\circ}\text{C}$). Після нагрівання до температур активного виділення водню в порошковій суміші спостерігали:

- наявність гідридної δ фази цирконію;
- невеликої частки α -Zr, що утворився при виділенні водню з гідриду;
- сліди чистого олова;
- інтерметалід $ZrSn_2$.

Під час нагрівання до $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ введень перестає виділятися, рентгенівські дослідження підтверджують відсутність δ - ZrH_2 фази в охолодженому матеріалі, наявна лише дегідрована матриця α -Zr. На цій стадії зафіксовано відсутність олова в чистому вигляді та зменшення частки інтерметаліду $ZrSn_2$, що можна пояснити подальшим поширенням олова в цирконієву матрицю із формуванням областей з меншою його концентрацією, що відповідають α твердому розчину Zr-Sn.

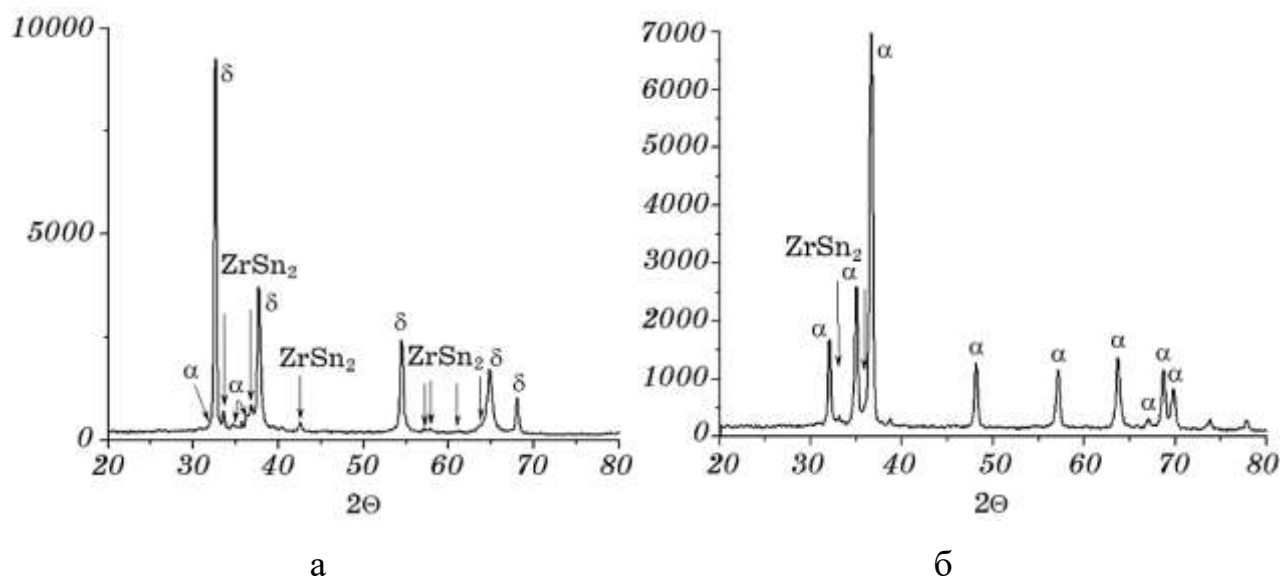


Рис. 3.6. Дифрактограми суміші Zr-10Sn після нагрівання до температур: $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ (а) та $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ (б).

Отже, рідка фаза олова при нагріванні поступово реагує з цирконієвою матрицею з утворенням твердих фаз уже при відносно низьких температурах (до

550 °C). Як зауважили автори [181], перша фаза $ZrSn_2$, утворена при контакті рідкого олова та цирконію, формується в широкому діапазоні температур від 300 до 700 °C та, на відміну від наших даних, цей процес вимагає тривалих витримок. Зокрема, згідно з роботою [181], ізотермічного впливу при 500 °C протягом 1 години недостатньо для зникнення чистого олова. У нашому ж випадку ефект прискореного (протягом 20-30 хв в процесі нагрівання) зникнення олова з утворенням $ZrSn_2$ -фази можна пояснити значною активацією дифузії внаслідок високої дефектності цирконію, утвореного в процесі десорбції водню [138]. Саме десорбція водню має ключовий вплив на активацію цирконієвої матриці [138], суттєво прискорюючи не тільки спікання її частинок, а й дифузію в них олова (тобто, гомогенізацію системи).

На наступному етапі хімічної гомогенізації системи згідно [181] повинно відбуватися дифузійне розчинення фази $ZrSn_2$ та утворення інтерметалідної фази Zr_5Sn_3 . Проте в нашій роботі не виявлено присутності фази Zr_5Sn_3 . Це може бути зумовлено відносно коротким часом, витраченим на безперервне нагрівання матеріалу до температури 800 °C (температурний інтервал 300 - 800 °C було пройдено за 50 хвилин), тоді як у роботі [181] цю дифузійну систему витримували 96 годин.

Інтерметалідна фаза $ZrSn_2$ при підвищенні температури відповідно до діаграми станів [180] має розплавитися при 1127 °C, або внаслідок подальшої дифузії олова перетворитись на Zr_5Sn_3 - фазу. Тому наявність екзотермічного піка при 1209 °C на кривій диференційної сканувальної калориметрії (крива 1 на рис. 3.2) можна пояснити прискоренням гомогенізації системи та формуванням фаз з меншим вмістом олова (Zr_5Sn_3 , Zr_5Sn_4 , Zr_4Sn), яке може відбуватися за двома механізмами: твердофазною дифузією олова в цирконій або плавленням залишків $ZrSn_2$ - фази. Порівняно слабкий ендотермічний ефект плавлення $ZrSn_2$ у цьому випадку нівелюється екзотермічним ефектом утворення нових фаз, і тому його не видно на калориметричних кривих. Згідно з термодинамічними розрахунками [182] енергетичного ефекту утворення інтерметалідних фаз у системі Zr-Sn, найбільше виділення енергії відбувається при утворенні фази Zr_5Sn_3 . Цей ефект перевищує ефекти утворення фаз Zr_4Sn та $ZrSn_2$ приблизно в 3 та 3,5 раза відповідно. Отже, екзотермічний ефект при 1209 °C (рис. 3.2) найімовірніше пов'язаний з утворенням фази Zr_5Sn_3 .

За подальшого нагрівання до 1250 °C інтерметалідні фази розчиняються і синтез завершується в області існування β твердого розчину Zr-Sn. Розвиток контрольованих дифузійних процесів спікання призводить до активного росту густини зразків із відповідним зменшенням їхнього об'єму, а внаслідок гомогенізаційних процесів локальна концентрація олова по об'єму матеріалу поступово вирівнюється, коливаючись для зразків складу Zr-1,5Sn у межах 1-2%. Проте проблема полягає в тому, що відносно великі пори, які утворилися на місці розплавлених частинок олова, залишаються тривалий час при високих температурах (рис. 3.7), що знижує густину синтезованих сплавів цієї системи легування і є їхньою характерною мікроструктурною особливістю.

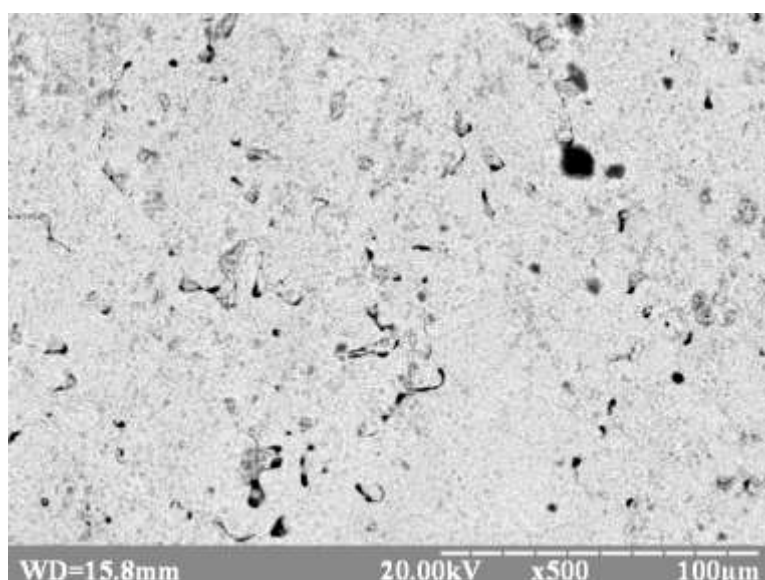


Рис. 3.7. Характерна пориста структура матриці, сформована після нагрівання до 1250 °C (склад системи відповідає сплаву Zr-1,5Sn).

При ізотермічній витримці протягом 4-х годин за 1250 °C сплав повністю гомогенізується і формується однофазний β твердий розчин олова в Zr, а під час охолодження до кімнатної температури відбувається $\beta \rightarrow \alpha$ перетворення (рис. 3.8) з утворенням однофазного α ГЦУ твердого розчину, що відповідає заданому фазовому складу цього сплаву.

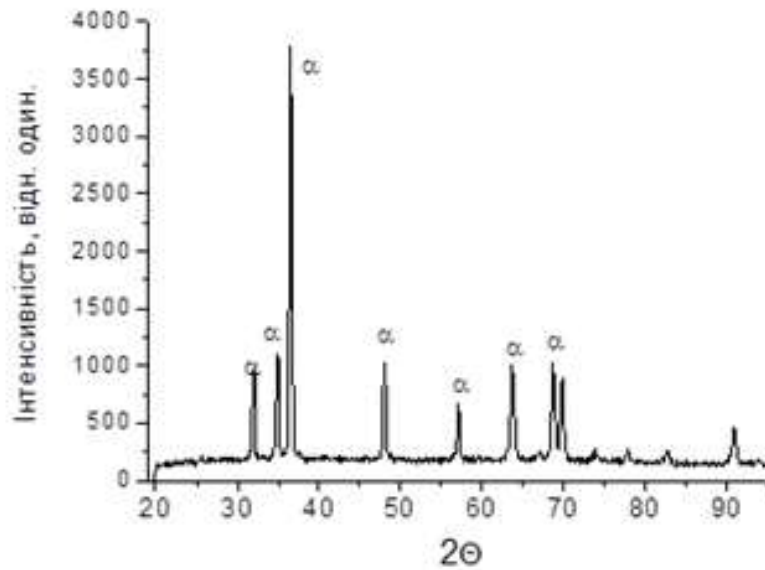
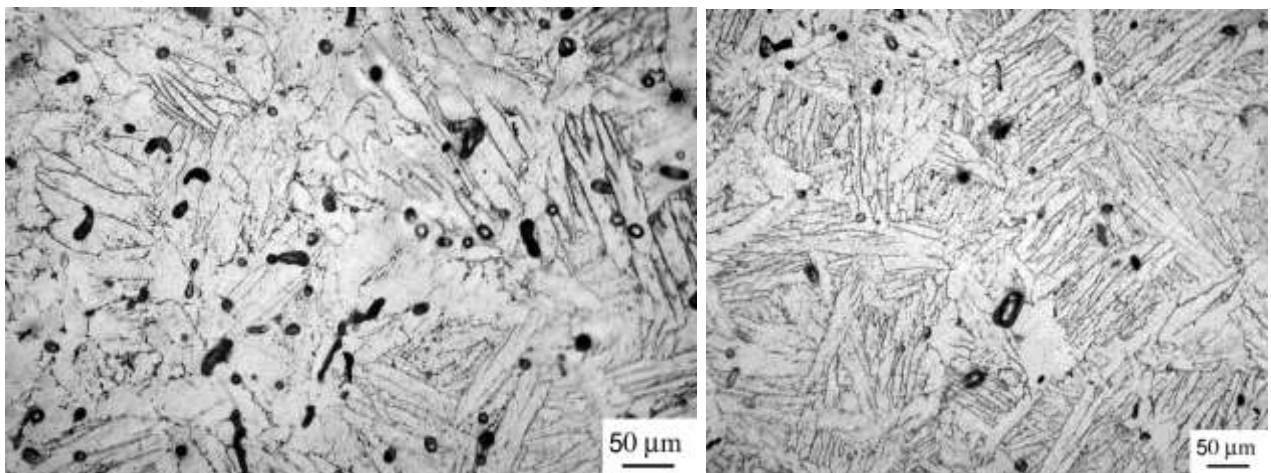


Рис. 3.8. Дифрактограма синтезованого сплаву Zr-1,5Sn.

У цьому сплаві по завершенню ізотермічної витримки спостерігаємо бажану однорідну структуру (рис. 3.9 а). Проте певним її недоліком є досить великі залишкові пори, максимальні розміри яких можуть сягати 60-80 мкм, тобто є порівняними з розмірами використаних частинок олова (середній розмір близько 100 мкм, рис. 3.10 а), що буде негативно впливати на механічні властивості матеріалу.



а

б

Рис. 3.9. Мікроструктура синтезованого сплаву Zr-1,5Sn з розмірами частинок ~100 мкм (а) та -63 мкм.

Враховуючи встановлений механізм утворення пор при плавленні частинок олова, логічним шляхом зменшення загальної пористості та розмірів окремих пор у синтезованому сплаві є зменшення розмірів вихідних частинок олова. Це дозволяє отримати більш рівномірний початковий розподіл Sn в матриці з цирконію і сприяє збільшенню питомої площі поверхні утворених дисперсних пор, призводячи до кращого їх заліковування під час розвитку дифузії. Зменшення розмірів частинок олова до <63 мкм (рис. 3.10 б) дозволило досягти густини синтезованого сплаву $6,37 \text{ г/см}^3$, що становить 97,3% від теоретичного значення (тобто, 2,7% пор розмірами не більше 40 мкм). Така структура (рис. 3.9 б) є перспективною для досягнення достатніх механічних властивостей.

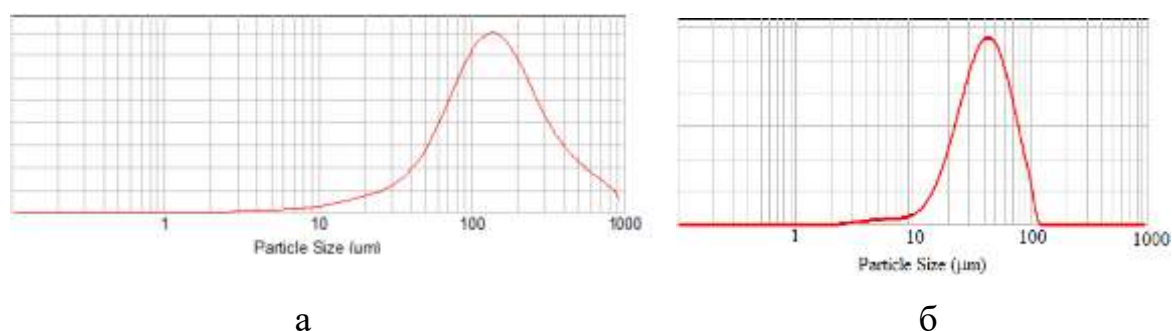


Рис. 3.10. Розподіл частинок олова за розмірами.

3.2. Закономірності формування мікроструктури при синтезі сплаву Zr-1Nb

Синтез із порошкових сумішей сплавів цирконію, легованих ніобієм (досліджений на прикладі складу Zr-1Nb) має характерні відмінні особливості від вищеописаних для синтезу сплаву Zr-1,5Sn.

По-перше, ніобій є легувальним елементом, що стабілізує β фазу цирконію (Рис. 3.11). Крім того, з аналізу діаграми стану очевидно, що, на відміну від сплаву Zr-1,5Sn, хімічна гомогенізація системи та утворення однорідного сплаву Zr-1Nb буде відбуватися виключно твердофазним шляхом в області існування неперервного ряду β твердих розчинів цирконію і ніобію (при обранні температур синтезу в межах 1250-1350 °C). Тож процес хімічної гомогенізації в цій системі легування відбувається без

утворення проміжних інтерметалідних фаз і супроводжується лише локальними змінами концентрації β твердого розчину.

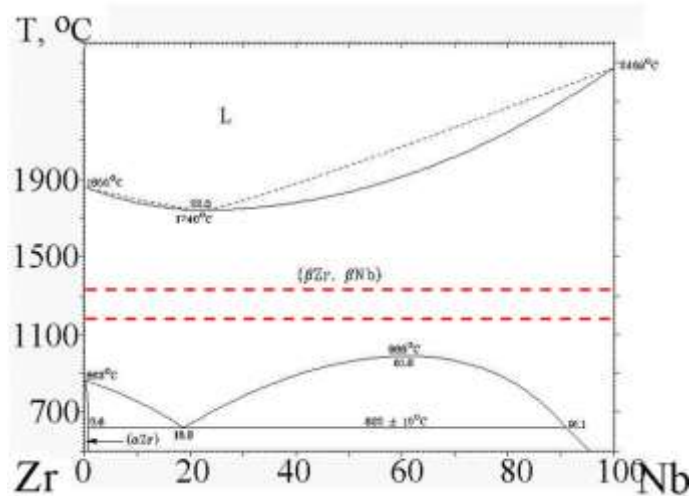


Рис. 3.11. Діаграма станів системи Zr-Nb [5].

Для гетерогенної системи частинок, що відповідає складу Zr-1Nb, на стадії десорбції водню з гідриду цирконію та реалізації фазового перетворення $\text{ZrH}_2 \rightarrow \text{Zr} + \text{H}_2$, яке повинно суттєво активувати дифузію, помітних змін мікроструктури не виявлено навіть при нагріванні в температурному інтервалі до 1000 °C (рис. 3.12 а). Лише за подальшого підвищення температури до 1250 °C між дегідрованою матрицею цирконію та ніобієвими частинками спостерігаємо поступову появу дифузійних зон (рис. 3.12 б), пов'язаних з проникненням ніобію в цирконієву матрицю. Ці експериментальні результати свідчать, що частинкам ніобію властива досить повільна дифузійна розчинність у цирконієвій матриці. Це може бути викликано насамперед повільним дифузійним проникненням атомів цирконію в ніобій $3,2 \cdot 10^{-18}$ [183]), хоча, згідно з літературними даними, швидкість дифузії атомів ніобію в цирконії значно вища ($5 \cdot 10^{-13}$ [183]). Таким чином, на прикладі синтезу малолегованого сплаву Zr-1Nb можна встановити характерні закономірності гомогенізації легувальних систем із відносно низькою швидкістю взаємної дифузії елементів (тобто цирконій-ніобій) та еволюційні зміни мікроструктури при цьому.

Хімічна гомогенізація під час синтезу цього сплаву відбувається досить активно лише при температурі 1250 °C (однофазна β область), і при подальшій 4-х годинній

витримці формується хімічно й мікроструктурно однорідний твердий розчин з досить дрібними залишковими порами (рис. 3.12в). У процесі охолодження після синтезу відбувається $\beta \rightarrow \alpha$ перетворення із формуванням пластинчастої структури (рис. 3.12 г). Варто зазначити, що температурно-часові умови, необхідні для завершення гомогенізаційного процесу, визначаються розмірами частинок ніобію. При збільшенні розмірів частинок ніобію з менше ніж 63 мкм до 80-100 мкм вищезазначений температурно-часовий режим є недостатнім для їх повного розчинення в цирконієвій матриці й формування однорідного сплаву. У такому разі для досягнення повної однорідності структури протягом 4 годин необхідне підвищення температури до 1350 °С.

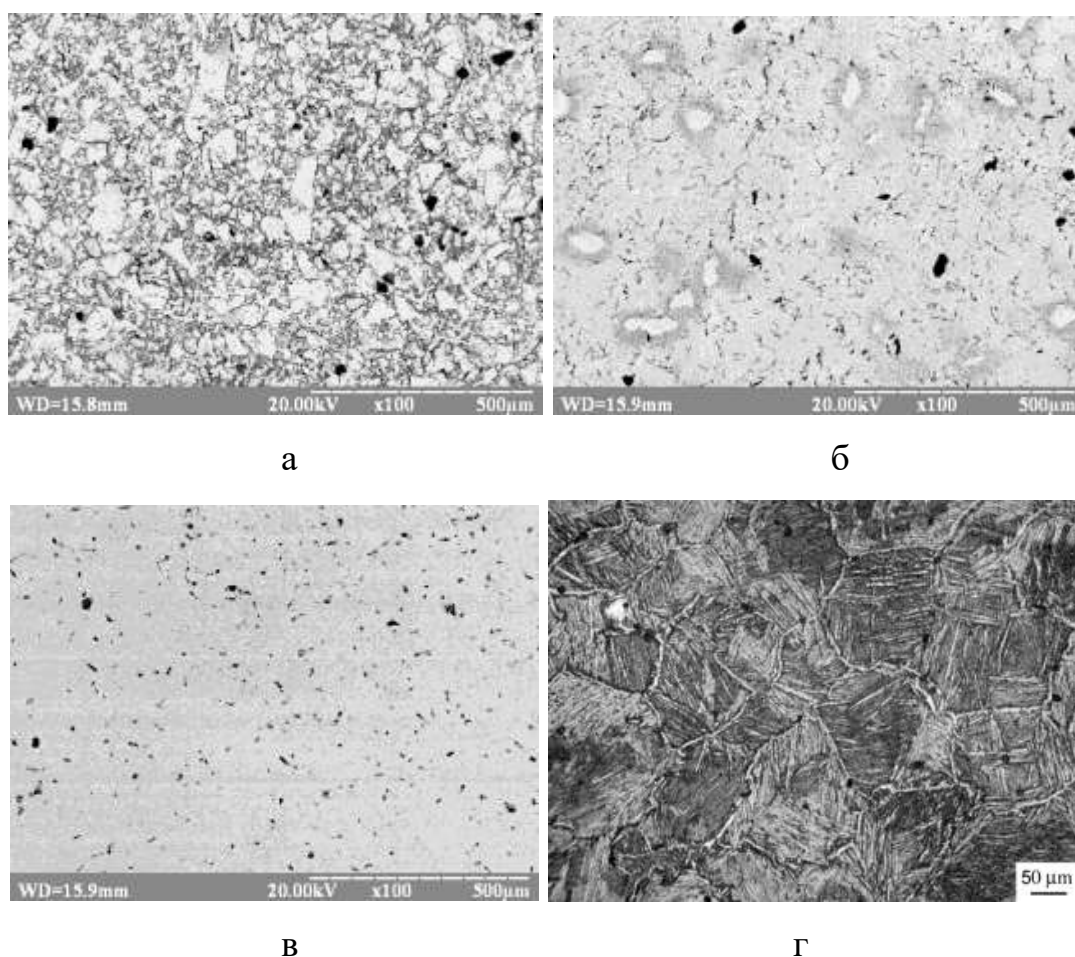


Рис. 3.12. Еволюція мікроструктури при синтезі сплаву Zr-1Nb після нагрівання до 1000 °С (а), 1250 °С (б) та витримки при 1250 °С протягом 4 годин (в, г – після травлення).

Синтезований сплав характеризується відносно малопористою структурою без великих пор, тому можна зробити висновок, що під час синтезу сплавів цієї системи легування при відносно малій концентрації ніобію проблемою є лише досягнення хімічної та мікроструктурної однорідності, що вирішується корекцією термочасових режимів синтезу.

Згідно з рентгенівськими даними при кімнатній температурі синтезований сплав Zr-1Nb має однофазний α стан (рис. 3.13), хоча з аналізу фазової діаграми (рис. 3.11) випливає, що при такому хімічному складі можуть бути наявні β фази. Провірогідне збереження залишків β фази при кімнатній температурі свідчить і отримана дрібнопластинчаста мікроструктура (Рис. 3. 12 г).

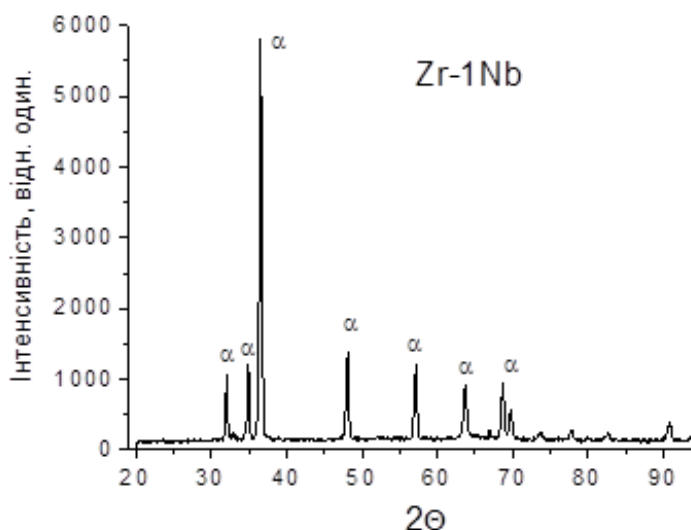


Рис. 3.13. Дифрактограма синтезованого сплаву Zr-1Nb.

З порівняння синтезованих сплавів Zr-1Nb та Zr-1,Sn зрозуміло, що вони, незважаючи на подібний фазовий стан (Рис. 3.8 і 3.13), мають помітну різницю мікроструктур (Рис. 3.14), сформованих в однакових умовах пічного охолодження після синтезу. Оскільки ніобій для цирконію є β стабілізатором, а олово - α стабілізатором, сплави Zr-1Nb та Zr-1,Sn мають різну температуру $\beta \rightarrow \alpha$ перетворення при охолодженні.

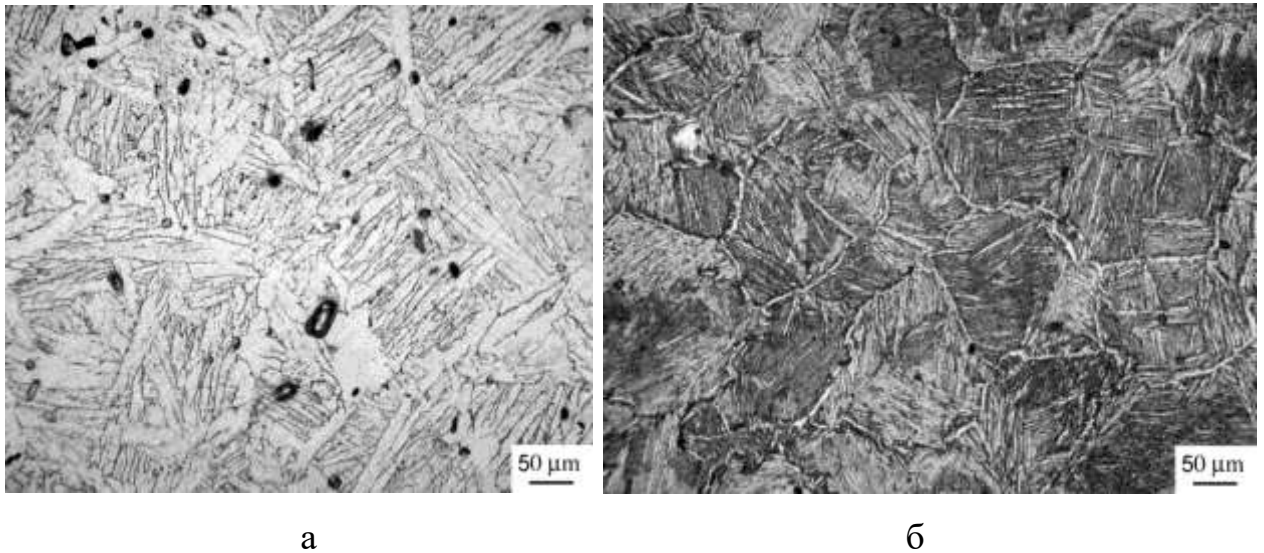


Рис. 3.14. Порівняння мікроструктур синтезованих сплавів Zr-1,5Sn (а) та Zr-1Nb (б), сформованих в однакових термкінетичних умовах пічного охолодження.

Ця різниця впливає на кінетику зародження та росту α пластин, що добре описує класична теорія зародкоутворення [184]. Згідно з нею для виникнення зародку розмір кластера повинен бути більшим за критичний розмір ядра r^* , при якому бар'єр активації становить ΔG^* . Крім того, існує також бар'єр (ΔG_m) для атома, щоб перетнути межу розділу, що розділяє зародок і матрицю (рис. 3.15).

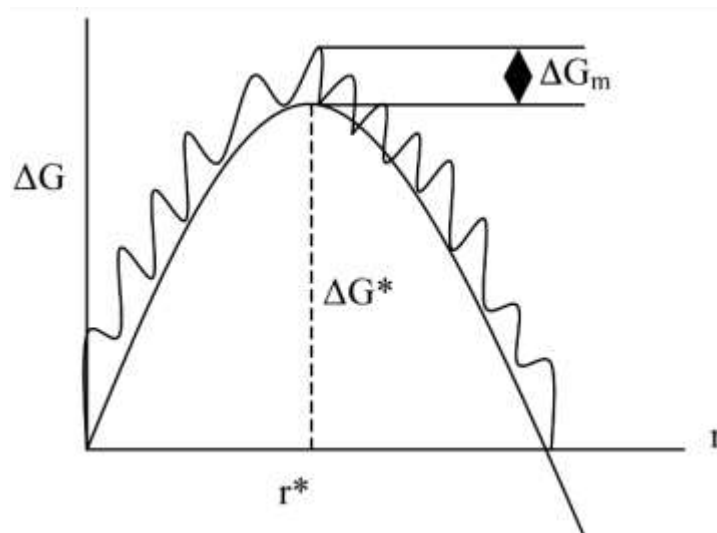


Рис. 3.15. Залежність потенціального бар'єру від розмірів нових зародків [184].

Швидкість утворення зародків α фази при охолодженні від однофазної β області суттєвою мірою залежить від температури, описуючись залежністю [184, 185]:

$$I = K_v(T) \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_b T}\right) \exp\left(-\frac{\Delta G_m}{k_b T}\right)$$

$$\text{Де } K_v(T) = n^* N_0 v \left(\frac{r^{*2} \gamma_{\alpha\beta}}{\Delta G_m k_b T}\right)^{1/2}$$

N_0 – кількість атомів на одиницю об'єму, n^* – кількість поверхневих атомів у зародку, v – частота атомних вібрацій, $\gamma_{\alpha\beta}$ – поверхнева енергія.

Унаслідок вищезазначеного, а також обмеженої розчинності ніобію в α фазі цирконію у сплаві Zr-1Nb можуть зберігатися залишки неперетвореної β фази, які неможливо помітити за допомогою рентгенографічних досліджень. Це зумовлює очевидну різницю в дисперсності утворених пластинчастих структур двох сплавів (рис. 3.14) і може суттєво впливати на їхні механічні характеристики.

3.3. Механічні характеристики синтезованих сплавів систем Zr-Nb та Zr-Sn

У таблиці 3.1 показано механічні властивості сплавів Zr-1Nb та Zr-1,5Sn, синтезованих з порошкових сумішей з використанням водню як тимчасової легувальної домішки, порівняно з літературними даними щодо характеристик цих сплавів, отриманих за традиційними технологіями лиття. Для досягнення достатніх механічних характеристик синтезовані сплави повинні передусім відповідати критеріям хімічної й мікроструктурної однорідності й мінімізованої пористості. Саме завдяки відповідності цим вимогам обидва синтезовані сплави показали досить високі механічні характеристики під час випробувань на розтяг.

Таблиця 3.1 Механічні властивості на розтяг синтезованих сплавів систем Zr-Nb та Zr-Sn порівняно з відповідними літературними даними [5, 186-188].

№	Сплав	Густина, г/см ³	$\sigma_{0.2}$, МПа	σ_B , МПа	δ , %
1	Zr-1Nb (літер. дані)	6,45	326-372	400-617	33-41
2	Zr-1Nb (з порошку ZrH ₂)	6,41 (99%)	512	605	14-19
3	Zr-1,5Sn (Zircaloy-2, літер. дані)	6,55	-	480-690	22
4	Zr-1,5Sn (з порошку ZrH ₂)	6,37 (97.3%)	475	561	12-13

Завдяки оптимізації параметрів синтезу сплавів Zr-1Nb і Zr-1,5Sn, зокрема, розмірів легувальних частинок та температурно-часових режимів синтезу сумішей, було досягнуто відносної густини 97,3-99% при повній однорідності мікроструктури. Це забезпечує їхню міцність на рівні відповідних характеристик цих сплавів, отриманих традиційним шляхом із застосуванням технологій литва та гарячого деформування (рядки 1, 3 в Таблиці 3.1). З іншого боку, видовження матеріалів, синтезованих за порошковим підходом, є помітно зниженим, що можна пояснити як присутністю в них залишкових пор, так і потенційно дещо більшим вмістом домішок, зокрема кисню, азоту, заліза, вміст яких у порошкових матеріалах традиційно вищий, ніж у литих сплавах. Варто зазначити, що через різницю у дисперсності пластин α -фази й меншому об'ємному вмісту пор, синтезований сплав з ніобієм має дещо вищі характеристики міцності та пластичності, ніж сплав з оловом.

Загалом досягнуті механічні характеристики синтезованих сплавів цирконію на основі α ГЦУ структури роблять перспективним практичне використання цього

порошкового підходу у виробництві таких матеріалів і виробів з них для потреб ядерної енергетики.

3.4. Висновки до розділу

Низьколеговані сплави Zr-1Nb та Zr-1,5Sn з α ГЦУ структурою було успішно синтезовано з двокомпонентних порошкових систем на основі ZrH_2 .

На основі дослідження фазових та структурних перетворень при нагріванні сумішей гідриду цирконію з легкоплавким α стабілізатором оловом та β стабілізатором ніобієм, частки якого мають низьку швидкість дифузійного розчинення в цирконієвій матриці, встановлено основні закономірності впливу цих елементів на процеси синтезу та отримано фазово-структурні стани низьколегованих α сплавів цирконію з достатніми фізико-механічними характеристиками (міцністю 561-605 МПа та видовженням 12-19%).

При синтезі сплавів системи легування Zr-Sn десорбція водню і перерозподіл олова проходять одночасно. Синтез відбувається за участю рідкої фази олова на ранніх стадіях нагрівання, що прискорює хімічну гомогенізацію, але є причиною збільшення об'ємного вмісту пор. Диспергізацією частинок олова створюється його рівномірніший розподіл у системі та збільшується питома площа поверхні пор, що сприяє їх кращому заліковуванню.

У системі легування Zr-Nb хімічна гомогенізація і мікроструктурна еволюція відбуваються повністю твердофазним шляхом у температурному інтервалі (більше 1000 °C), вищому від температур десорбції водню з гідриду цирконію (350-800 °C).

Різну дисперсність пластин α фази, що утворюється в процесі охолодження, можна пояснити різною температурою $\beta \rightarrow \alpha$ перетворення синтезованих сплавів систем Zr-Sn та Zr-Nb і різною кінетикою зародження і росту, впливаючи на механічні властивості матеріалів.

РОЗДІЛ 4

ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ СТРУКТУРИ ПРИ СИНТЕЗІ β СПЛАВІВ Zr-Ti-Nb

4.1. Обґрунтування вибору співвідношення між компонентами у сплавах системи Zr-Ti-Nb

Як показав аналіз літературних даних [73, 77, 78], оптимальною системою легування для створення біосумісних низкомодульних сплавів є Zr-Ti-Nb. При цьому критерієм отримання зниженого модуля Юнга є формування однофазного β -ОЦК стану. У роботах [77, 189] було наведено перелік перспективних потрійних складів Zr-Ti-Nb, що мають низький модуль Юнга та однофазний β -стан (рис. 4.1), визначених за допомогою теоретичних розрахунків з перших принципів. На основі теоретичних даних обрано ряд перспективних композицій Zr-Ti-Nb для експериментального дослідження процесів їх синтезу з гетерогенних порошкових систем.

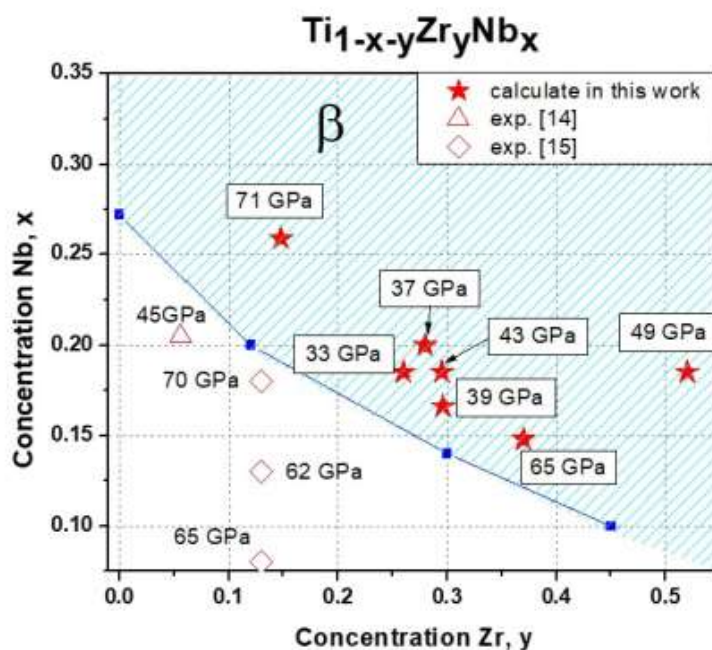


Рис. 4.1 Розраховані модулі Юнга сплавів системи Zr-Ti-Nb та концентраційні межі існування однофазного β -стану в цій системі [77].

Усі ці склади характеризуються досить високим вмістом кожного з трьох компонентів (цирконію, титану та ніобію), що ускладнює процеси перетворення відповідних багатокомпонентних порошкових систем в однорідні сплави заданого структурно-фазового стану. Тому встановлення загальних закономірностей синтезу таких сплавів має значний інтерес як з наукової, так і практичного погляду, маючи за мету використання цих матеріалів у медицині та в інших галузях [77, 189].

Склади сплавів, обрані для експериментального дослідження процесів синтезу, наведено в таблиці 4.1. У перших експериментах, з метою встановлення загальних закономірностей формування структури усі сплави отримано з порошків гідридів титану й цирконію, а також металічного ніобію при температурі спікання 1250 °C з ізотермічною витримкою протягом 4-ох годин. Досягнення в процесі твердофазного спікання хімічної та мікроструктурної однорідності цих високолегованих сплавів ускладнюється значними концентраційними градієнтами, що виникають між частинками під час перерозподілу елементів, із відповідною суттєвою зміною коефіцієнтів дифузії в перехідних дифузійних зонах.

Таблиця 4.1. Склади сплавів системи Zr-Ti-Nb, обрані для дослідження процесів синтезу, їх модулі Юнга та характерні рівні пористості.

№	Склад сплаву (мас.%)	Модуль Юнга згідно теоретичних розрахунків [77], ГПа	Експериментально виміряний Модуль Юнга, ГПа	Пористість, %
1	20Zr-43Ti-37Nb	71	Не вимірювали через збереження неоднорідної структури	8-14
2	35Zr-39,5Ti- 25,5Nb	33	56	9-11
3	59Zr-19Ti-22Nb	49	55	6-10
4	39Zr-36,1Ti- 24,9Nb	43	58	7-10
5	47,8Zr-32,7Ti- 19,5Nb	65	64	6-8

Типові мікроструктури даних сплавів після вказаних режимів синтезу наведено на рис. 4.2. Перші експерименти показали, що мікроструктури, отримані для кожної дослідженої композиції, мають певні характерні відмінності, які стосуються переважно об'ємної частки та морфології пор. Також, залежно від загального хімічного складу таких систем, помітна різниця в темпах проходження гомогенізаційних процесів при формуванні однорідних сплавів.

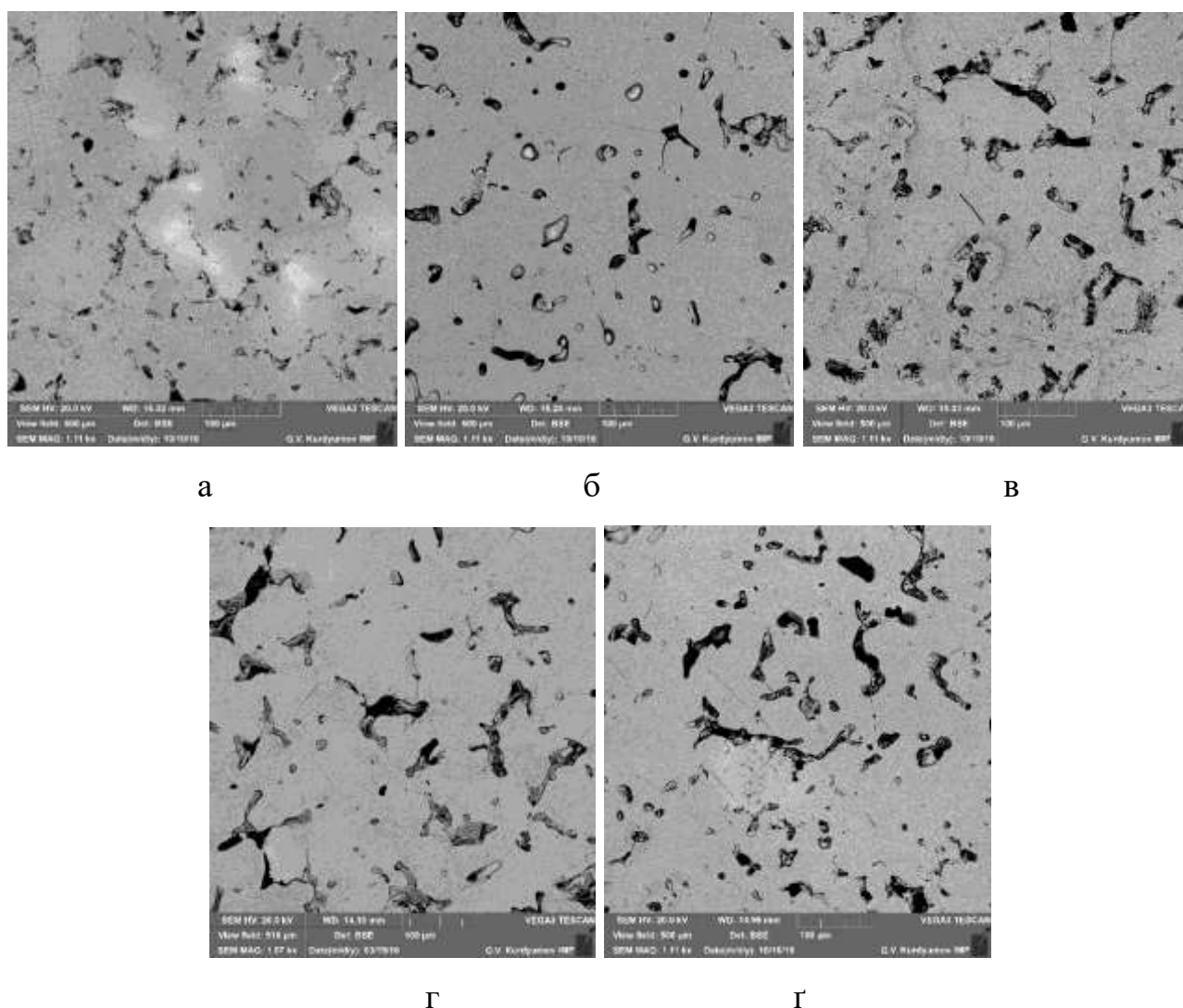


Рис. 4.2. Порівняння мікроструктури сплавів, синтезованих при 1250 °С з витримкою протягом 4-ох годин: а – 20Zr-43Ti-37Nb, б – 47,8Zr-32,7Ti-19,5Nb, в – 35Zr-39,5Ti-25,5Nb, г – 59Zr-19Ti-22Nb, г – 39Zr-36,1Ti-24,9Nb.

Незважаючи на використання двох гідридів (цирконію і титану), що потенційно повинно суттєво активувати процеси заліковування пор при синтезі усіх досліджених сплавів, в їхній мікроструктурі все ще присутня значна об'ємна частка пор, яка варіює в межах 6-14% за об'ємом (залежно від хімічного складу матеріалу, Таблиця 4.1). Такий об'ємний вміст пор є суттєво вищим, ніж раніше отриманий під час синтезу титанових сплавів різних систем легування (1-3% [101, 103]) та бінарних сплавів Ti-Zr (1-2% [105]), що є характерною і небажаною особливістю процесів синтезу сплавів цієї системи. Залишкові пори мають неправильну витягнуту форму, а розміри деяких

пор досягають 100-120 мкм у довжину. Як показали електронномікроскопічні дослідження мікроструктури та локального хімічного складу (рис. 4.2), чотири з п'яти досліджених сплавів досягли повної (рис. 4.2 б, в, г) або майже повної (рис. 4.2 г) мікроструктурної однорідності при високотемпературних витримках за вказаним режимом. Виключенням є сплав 20Zr-43Ti-37Nb (рис. 4.2 а), в якому, на відміну від інших композицій, після ізотермічної витримки усе ще залишаються суттєві мікроструктурні неоднорідності, які, як показав локальний мікроаналіз, пов'язані з нерозчиненими частинками ніобію. Для цього складу порошкової системи досягнення хімічної гомогенізації, вимагає, очевидно, вищої температури спікання або суттєвого збільшення часу ізотермічної витримки у порівнянні з іншими сплавами.

Для порівняння з теоретичними розрахунками та визначення перспективності синтезу того чи іншого складу була проведена попередня оцінка модуля Юнга синтезованих сплавів неруйнівним методом імпульсного збудження, який було детально описано в розділі 2. Результати цих вимірів також наведено в таблиці 4.1. Експериментально виміряні значення модуля Юнга залежать від таких основних факторів, як хімічний склад сплаву та його залишкова пористість, тому вони суттєво різняться та досить відмінні від значень, отриманих теоретичними розрахунками для безпористих матеріалів. Збільшення пористості є позитивним фактором з точки зору зниження модуля Юнга, хоча одночасно негативно впливає на міцність та пластичність.

З отриманих результатів зроблено такі попередні висновки. Використані багатокомпонентні суміші порошків гідриду титану, гідриду цирконію та ніобію в різних пропорціях дозволяють у процесі спікання сформувати хімічно й мікроструктурно однорідні сплави для більшості досліджених композицій (Таблиця 4.1). Оскільки склад 20Zr-43Ti-37Nb характеризується помітно меншою швидкістю хімічної гомогенізації, то від його подальшого дослідження було вирішено відмовитися.

Серед сплавів, для яких досягнуто однорідної структури, композиція складу $47,8\text{Zr-32,7Ti-19,5Nb}$ при дещо нижчій кінцевій пористості (6-8%) має на 6-9 ГПа

вищий модуль Юнга. Це робить цей склад менш перспективним для досліджень, оскільки кінцевою головною метою є досягнення мінімізованих модулів Юнга. Те саме справедливо й для складу $39\text{Zr}-36,1\text{Ti}-24,9\text{Nb}$.

Отже, перспективними композиціями для подальших детальніших досліджень було визначено сплави $59\text{Zr}-19\text{Ti}-22\text{Nb}$ та $35\text{Zr}-39,5\text{Ti}-25,5\text{Nb}$, тому що:

- у них було досягнуто повної хімічної та мікроструктурної однорідності в ході синтезу;
- досягнуто перспективних (найнижчих) значень модуля Юнга;
- крім того, у роботах [77, 78] ці склади теж згадуються як найбільш перспективні.

Важливим також є те, що обидві суміші містять суттєво різну кількість титану. Тому подальші порівняльні дослідження цих двох композицій дозволять детально встановити особливості процесів спікання та мікроструктурної еволюції порошкових систем, у яких варіюється взаємна кількість гідридів цирконію і титану. З порівняльної поведінки таких систем на стадіях підвищення температури та ізотермічної витримки можна встановити загальні закономірності й фактори, що впливають на активацію їх спікання та формування однорідних β -ОЦК станів, перспективних для отримання бажаного комплексу фізико-механічних характеристик.

4.1.1. Вплив частинок ніобію на особливості фазово-структурних станів синтезованих сплавів $59\text{Zr}-19\text{Ti}-22\text{Nb}$ та $35\text{Zr}-39,5\text{Ti}-25,5\text{Nb}$

Обидва вказані сплави, синтезовані з сумішшю частинок $\text{ZrH}_2+\text{TiH}_2+\text{Nb}$, характеризуються мікроструктурною однорідністю, але значною середньою пористістю, яка сягає 8% для сплаву $59\text{Zr}-19\text{Ti}-22\text{Nb}$ та 10% для сплаву $35\text{Zr}-39,5\text{Ti}-25,5\text{Nb}$ (Таблиця 4.1, рис. 4.2 в, г). Як показали рентгенографічні дослідження, обидва синтезовані сплави мають однофазну β ОЦК структуру (рис. 4.3). Такий фазовий стан відповідає хімічному складу завдяки наявності значної кількості β -стабілізатора

ніобію. При цьому сплав 59Zr-19Ti-22Nb характеризується дещо більшим параметром ОЦК ґратки, ніж сплав 35Zr-39,5Ti-25,5Nb, що можна пояснити різним співвідношенням у них цирконію та титану, атоми яких суттєво відрізняються за розмірами.

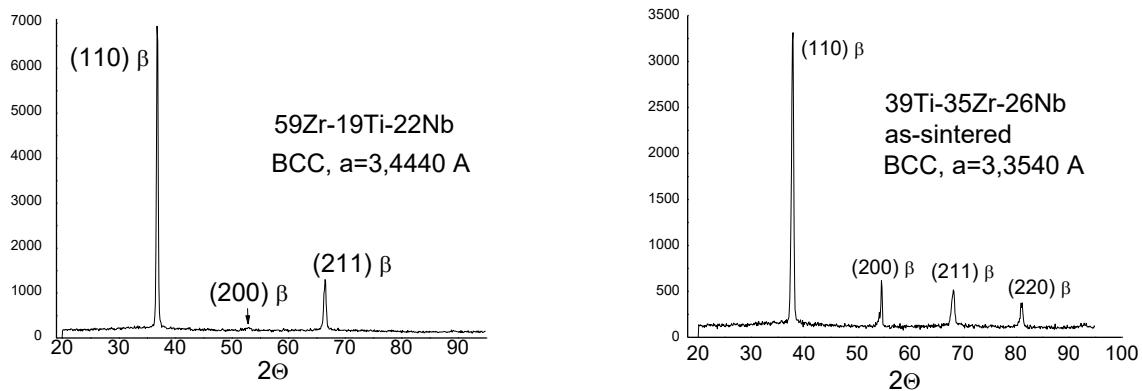


Рис. 4.3. Типові дифрактограми синтезованих сплавів.

Об'ємний вміст залишкових пор до 8-11% є суттєво вищим, ніж для титанових сплавів різного складу (1-3%), синтезованих раніше цим самим методом [101, 117] з порошкових сумішей на основі гідриду титану. Підвищена пористість може бути пов'язана з наявністю значної кількості легувальних елементів у порошкових системах Zr-Ti-Nb, оскільки відомо, що високий вміст легувальних елементів у системах на основі титану, як правило, ускладнює дифузійно-контрольований процес заліковування пор [190]. Це можна пояснити тим, що складні градієнти концентрацій, які виникають при хімічній гомогенізації високолегованої порошкової системи, можуть привести до накопичення вакансій та утворення пор унаслідок значної різниці дифузійних рухливостей елементів (ефект Френкеля). Відомо, що швидкість проникнення атомів одного елементу в інший залежить від градієнта їх концентрацій у дифузійній зоні та від власної дифузійної рухливості кожного елемента [191]:

$$v = -(V_B J_B + V_A J_A) = V_B (D_B - D_A) \frac{\partial C_B}{\partial x} \quad (1)$$

Аналіз дифузійних рухливостей елементів, які входять до цієї порошкової системи (таблиця 4.2), показав, що швидкість дифузії атомів ніобію у цирконій чи титан у декілька разів перевищує швидкість зустрічної дифузії титану чи цирконію в

ніобій, а коефіцієнти дифузії Ti та Zr між собою майже рівні. Така відмінність у швидкостях дифузії елементів призводить до майже односторонньої дифузії ніобію в титан і цирконій та, як наслідок, крім вже згаданого повільного дифузійного розчинення частинок ніобію в цирконієвій матриці (див. розділ 3), можливого утворення додаткових пор у дифузійних парах Nb-Ti та Nb-Zr, що може бути потенційною причиною значної пористості, яку спостерігають у синтезованих сплавах.

Таблиця 4.2. Коефіцієнти дифузії елементів при 1250 °C [183]

Ti	Zr	Ti in Zr	Zr in Ti	Ti in Nb	Nb in Ti	Zr in Nb	Nb in Zr
2 x 10^{-12}	8 x 10^{-13}	5 x 10^{-13}	3,9 x 10^{-12}	3,2 x 10^{-18}	1,4 x 10^{-12}	1 x 10^{-17}	5 x 10^{-13}

Для експериментального підтвердження цієї гіпотези утворення пор, що базується на особливостях дифузійного масоперенесення в парах Nb-Ti та Nb-Zr, було досліджено дві порошкові системи модифікованих складів, в одній з яких при збереженні співвідношення між титаном і цирконієм як в сплаві 35Zr-39,5Ti-25,5Nb, було вдвічі знижено вміст частинок ніобію (тобто, склад 45,9Ti-41,3Zr-12,8Nb), а в іншій ніобій був узагалі відсутній (бінарний сплав 52,2Ti-47,8Zr).

Як видно з порівняння мікроструктур отриманих сплавів (наведених на рис 4.4), об'ємна частка пор поступово зменшується зі зменшенням вмісту частинок ніобію в стартових порошкових сумішах. У бінарному матеріалі 52,2Ti-47,8Zr пористість знаходиться на рівні 2%, не перевищуючи, таким чином, рівня пористості титанових сплавів, що традиційно досягаються за гідридним підходом.

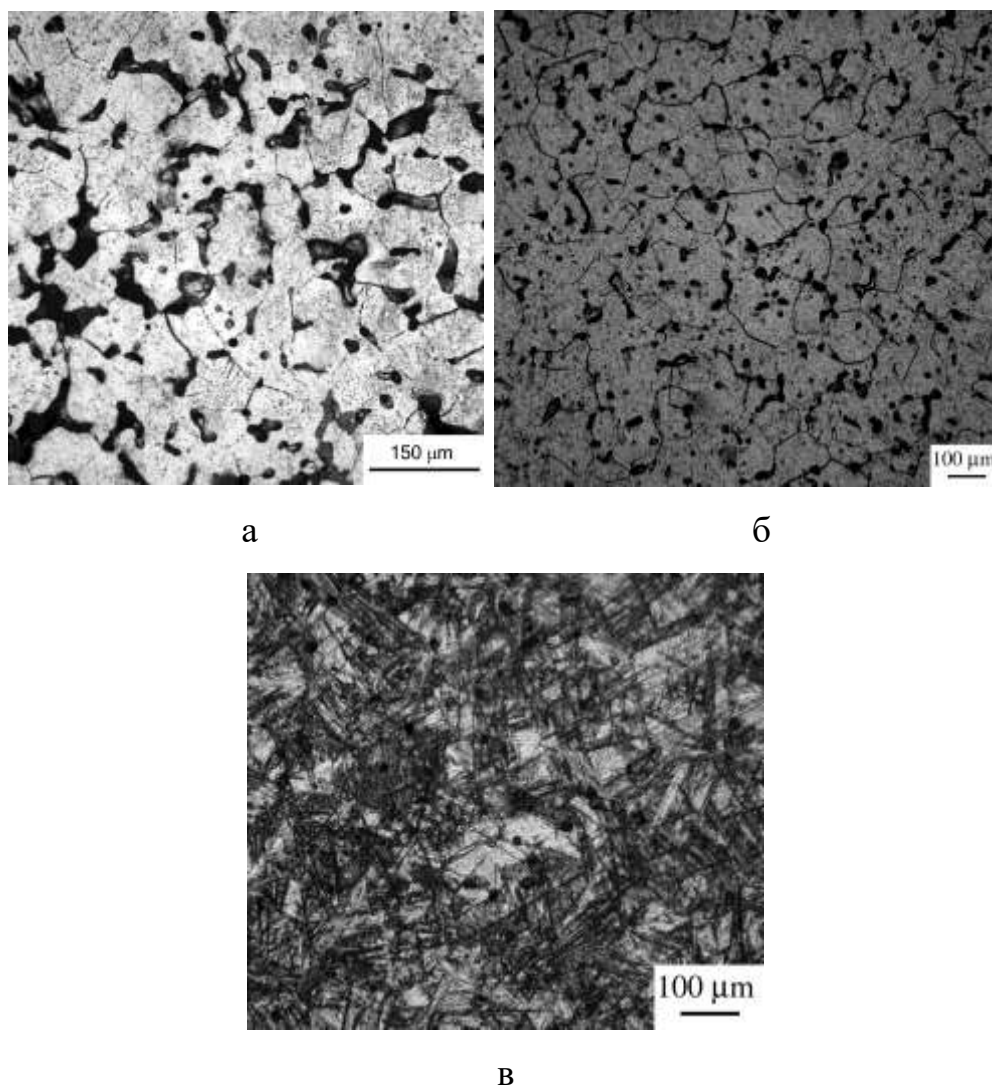


Рис 4.4. Порівняння об'ємного вмісту пор в мікроструктурі синтезованих сплавів залежно від вмісту ніобію: склад $35\text{Zr}-39,5\text{Ti}-25,5\text{Nb}$ (а), при зменшені у 2 рази вмісту ніобію ($45,9\text{Ti}-41,3\text{Zr}-12,8\text{Nb}$) (б) та без ніобію ($52,2\text{Ti}-47,8\text{Zr}$) (в).

З дилатометричних досліджень (рис. 4.5) було встановлено, що об'ємні зміни, пов'язані з усадкою при нагріванні сумішей $\text{ZrH}_2 + \text{TiH}_2 + \text{Nb}$ (що відповідають сплавам системи $\text{Ti}-\text{Zr}-\text{Nb}$) є набагато меншими, ніж для суміші двох гідридів $\text{ZrH}_2 + \text{TiH}_2$. Різниця в ході двох дилатометричних кривих свідчить, що ще на стадії нагрівання в температурному інтервалі десорбції водню з обох гідридів ($300-800\text{ }^\circ\text{C}$) і до температур, при яких в потрійній системі розпочинається активна дифузія ніобію ($1000-1250\text{ }^\circ\text{C}$), відбуваються певні негативні процеси, які затримують усадку системи з частинками ніобію, що, відповідно, сприяє збільшеній кінцевій пористості

потрійних сплавів. Крім того, при подальшому рості температури та ізотермічних витримках негативний вклад в підвищену пористість повинен давати вже обговорений прояв ефекту Френкеля при взаємній дифузії в парах титан-ніобій та цирконій-ніобій.

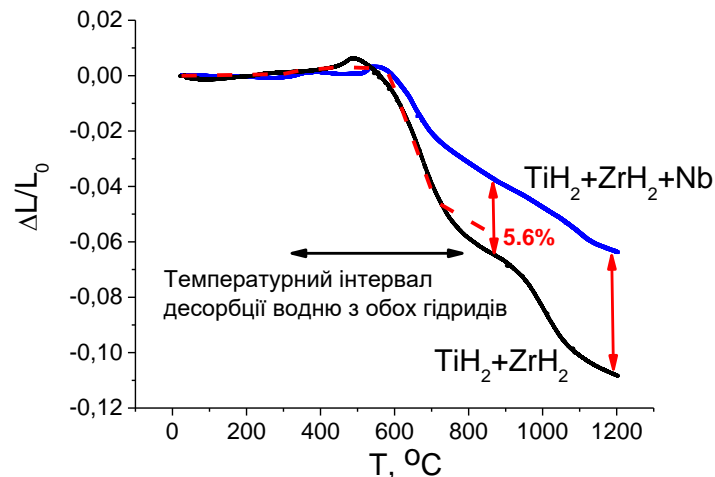


Рис. 4.5. Характерна різниця об'ємних ефектів при нагріванні двокомпонентної порошкової системи ZrH_2+TiH_2 та трьохкомпонентної ZrH_2+TiH_2+Nb . Пунктиром показана крива, що відповідає теоретичному зменшенню розмірів системи частинок ZrH_2+TiH_2+Nb при повній десорбції водню.

Враховуючи різницю густин гідридів та відповідних металів $\rho_{Me} - \rho_{MeH_2}$, було теоретично обраховано зменшення об'єму $V-V_0$, та, відповідно, лінійних розмірів $\Delta l=l-l_0$ цирконію і титану при повній десорбції з них водню:

$$\rho_{Me} - \rho_{MeH_2} = \frac{m}{V} - \frac{km}{V_0} = \frac{m}{l^3} - \frac{km}{l_0^3} \quad (2)$$

де m - маса металу, k – коефіцієнт, що враховує масову частку водню, яка втрачається при десорбції ($k=1,04$ для гідриду титану, $1,02$ – для гідриду цирконію).

З проведених розрахунків випливає, що при нагріванні до 850°C (температура, при якій десорбція водню за експериментальними даними завершується), зменшення лінійних розмірів $\Delta l=l-l_0$ для цирконію повинно складати $5,3\%$, для титану – $7,3\%$.

Відповідний розрахунок, проведений для спресованих зразків ZrH_2+TiH_2+Nb різного складу показав, що зменшення їхніх лінійних розмірів у процесі десорбції

водню з гідридних частинок обох типів має бути на $\sim 2\%$ більшим, ніж у результатах, отриманих експериментально (рис. 4.5). Так, для суміші, склад якої відповідає сплаву $35\text{Zr}-39,5\text{Ti}-25,5\text{Nb}$, теоретично обраховане зменшення лінійних розмірів складає $5,6\%$ (пунктирна крива на Рис. 4.5), тоді час як експериментально зафіксоване – лише $3,6\%$, а для суміші складу $59\text{Zr}-19\text{Ti}-22\text{Nb}$ – $5,5\%$ при експериментально отриманому значенні $3,5\%$. Ця різниця між теоретичними і експериментально зафіксованими змінами лінійних розмірів механічних сумішей частинок $\text{TiH}_2 + \text{ZrH}_2 + \text{Nb}$ свідчить про певне збільшення пористості між частинками в під час десорбції водню. Водночас для бінарної суміші гідридів $\text{ZrH}_2 + \text{TiH}_2$ теоретично розраховане та експериментально отримане зменшення лінійних розмірів практично збігаються, складаючи близько 6% .

Отже, дилатометричні та металографічні дослідження підтвердили, що присутність значної кількості частинок ніобію в порошкових сумішах є причиною високої пористості, яка, очевидно утворившись ще в процесі нагрівання потрійних систем, зберігається при подальшому ізотермічному синтезі сплавів Zr-Ti-Nb . Для визначення механізмів негативного впливу частинок ніобію на процеси спікання гетерогенних систем було проведено подальші дослідження.

4.2. Фактори, що активують спікання та визначають об'ємний вміст пор при синтезі сплавів системи Zr-Ti-Nb

4.2.1. Вплив розмірного фактору

Відомо, що об'ємна частка залишкових пор у мікроструктурі синтезованих сплавів є важливим параметром, який здатен суттєво впливати на комплекс фізико-механічних характеристик. Якщо для показників міцності й пластичності пористість необхідно мінімізувати, то для зниження модуля Юнга, навпаки, бажаною є контрольована підвищена пористість. Тому необхідно було визначити, які параметри є відповідальними за об'ємний вміст пор в синтезованих сплавах системи Zr-Ti-Nb та встановити потенційні механізми його регулювання.

Вищеописані результати свідчать, що для сплавів 59Zr-19Ti-22Nb та 35Zr-39,5Ti-25,5Nb залишкова пористість становить не менше ніж 6%, водночас підвищений вміст пор на пряму пов'язаний із кількістю частинок ніобію, присутніх у стартових порошкових системах. Оскільки ніобій є основною причиною значного вмісту пор, то було досліджено можливість впливу на кінцеву пористість зміною дисперсності його частинок. Добре відомо, що в різних системах легування зменшення розмірів частинок є ефективним методом впливу на реологічні системи, і забезпечує в них рівномірніший розподіл елементів та регуляцію дифузійних потоків при високих температурах, що призводить до меншого прояву ефекту Френкеля при хімічній гомогенізації, а разом із більшою питомою поверхнею частинок – до активації спікання. З іншого боку, оскільки частинки гідридів цирконію й титану мають низьку міцність (250 МПа) і здатні дробитися під час пресування, зміна їхніх розмірів відносно слабо впливає на густину синтезованих сплавів [119]. Тому очікувалося, що використання менших за розмірами частинок саме ніобію призведе до зменшення кінцевої пористості обох сплавів. Проте, всупереч сподіванням, цей підхід не дозволив суттєво знизити вміст пор.

Як видно з рис. 4.6 на прикладі синтезу сплаву 35Zr-39,5Ti-25,5Nb, при зменшенні розміру частинок ніобію з <100 мкм до <63 мкм спостерігається ріст густини (тобто зниження пористості), але при використанні частинок <40 мкм густина знову падає. Це можна пояснити тим, що більший ступінь локалізації ніобію в матриці титан-цирконій під час використання великих частинок ніобію (<100 мкм) призводить до більшого ефекту накопичення дифузійних вакансій та формування пор внаслідок ефекту Френкеля. Використання менших частинок ніобію (<63 мкм) сприяє рівномірнішому його розподілу в титано-цирконієвій матриці, і, відповідно, меншій локалізації центрів формування вакансій та меншого пороутворення. Також диспергізація частинок ніобію спричиняє збільшення питомої площі їхньої поверхні, що збільшує вклад поверхневої дифузії. У комплексі ці фактори призводять до зменшення вмісту пор. З іншого боку, при подальшому зменшенні розмірів стартових частинок ніобію до <40 мкм позитивний ефект дисперсності втрачається. Значно

збільшена питома площа поверхні частинок ніобію призводить до появи негативних факторів, якими є збільшення вмісту поверхневих оксидів та забруднення частинок іншими сторонніми домішками. У процесі синтезу оксидна плівка на поверхні частинок ніобію гальмує процеси дифузійного спікання доти, поки не розчиниться. Тому позитивний вплив активації поверхневої дифузії при зменшенні розмірів частинок може нівелюватися негативним ефектом збільшення вмісту поверхневих оксидних плівок та інших домішок. Сумарний вплив цих двох ефектів підвищує густину (тобто, зменшує об'ємну частку пор) при зменшенні розмірів ніобію зі 100 мкм до 63 мкм, проте при більшій дисперсності частинок результат стає протилежним. Отже, зважати на обидва згадані фактори й знаходити певний компроміс між позитивним та негативним впливом під час вибору дисперсності частинок. У нашому випадку оптимальним розміром частинок ніобію визначено <63 мкм, проте при цьому досягнутий рівень густини склав 5,59 г/см³, що відповідає лише 95% від теоретичного значення густини, і, відповідно, 5% пористості.

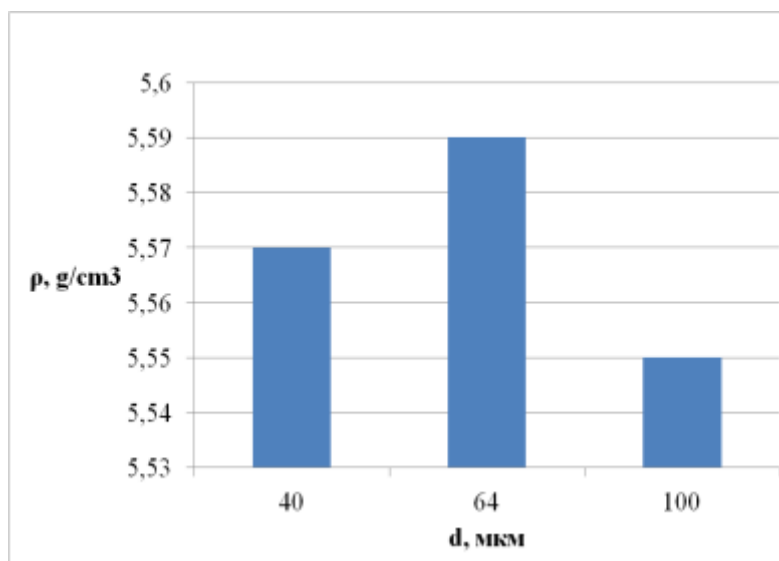


Рис. 4.6. Залежність густини синтезованого сплаву від розміру стартових частинок ніобію на прикладі складу 35Zr-39,5Ti-25,5Nb.

4.2.2. Щодо впливу термоциклування на активацію спікання

Потенційним методом активації спікання та підвищення густини синтезованих сплавів 59Zr-19Ti-22Nb та $35\text{Zr-39,5Ti-25,5Nb}$ є термоциклування навколо температур $\alpha \leftrightarrow \beta$ фазового перетворення. Відомо [192], що багаторазове термоциклування навколо температури $\alpha \leftrightarrow \beta$ фазового перетворення в титані призводить до збільшення дефектності кристалічної ґратки, що дозволяє активувати дифузію, сприяючи зниженню об'ємної частки пор при спіканні порошкової системи. Цей підхід було протестовано для активації спікання сплавів системи Zr-Ti-Nb . Як описано в розділі 2, схема нагрівання-охолодження складалася з чотирьох циклів у інтервалі $750\text{ }^{\circ}\text{C} \dots 920\text{ }^{\circ}\text{C}$, ці температурні межі одночасно охоплювали фазові $\alpha \leftrightarrow \beta$ перетворення для цирконію й титану. Ураховуючи кінетику десорбції водню з цих металів, вважали, що при початку термоциклування вже завершувалося утворення чистих зневоднених металів, отже, потенційний вплив водню на зниження їх температур $\alpha \leftrightarrow \beta$ фазового перетворення до уваги не брався. Після проходження цих циклів відбувався нагрів до $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ з ізотермічною витримкою 4 год.

Проте ця схема нагрівання для досліджених сплавів не призвела до помітного зменшення об'ємної частки пор у мікроструктурі, що продемонстровано на рис. 4.7, на відміну від наявних експериментальних даних щодо активації спікання нелегованого титану [192]. Очевидно, у нашому випадку фазові перетворення, якщо й ведуть до певного підвищення дефектності кристалічної структури на додаток до високодефектних станів, створених у процесі десорбції водню, вплив термоциклування на активацію спікання, проте нівелюється на фоні впливу інших факторів та загальної значної пористості матеріалу. Оскільки активація спікання методом термоциклування виявилася неефективною для високолегованих сплавів системи Zr-Ti-Nb , необхідно шукати інші фактори впливу на цей процес.

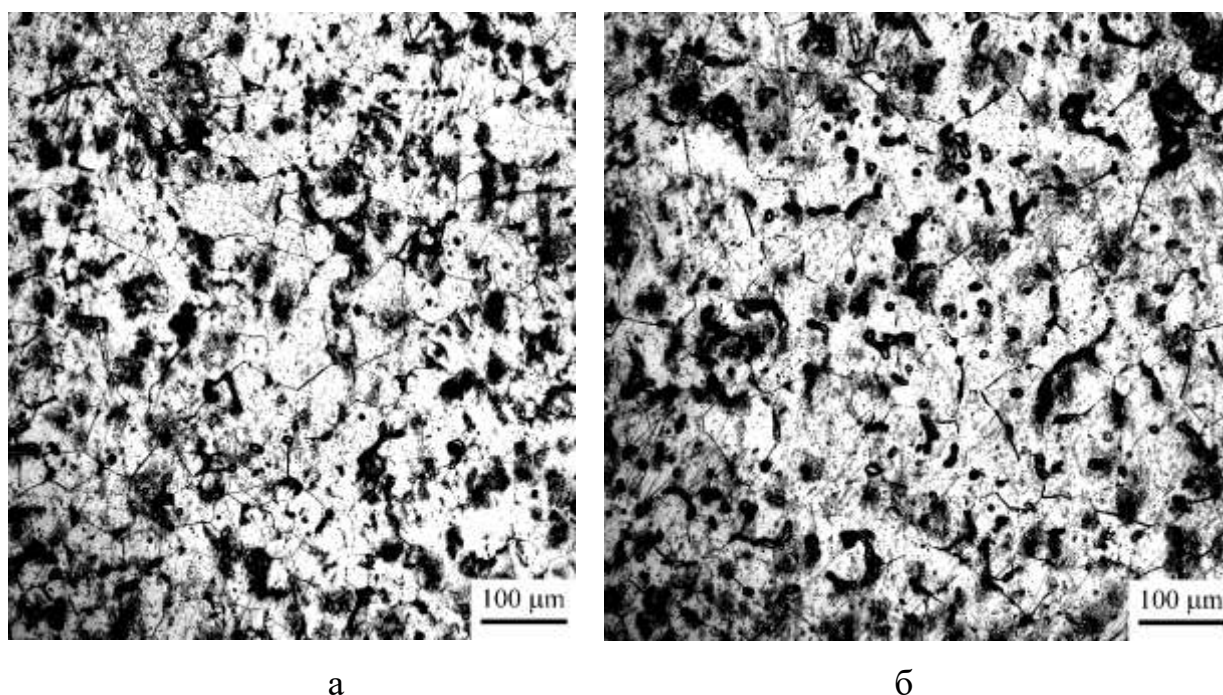


Рис. 4.7. Типові мікроструктури сплаву 59Zr-19Ti-22Nb спеченого без (а) та з використанням (б) термоцикування.

4.2.3. Синтез сплавів системи Zr-Ti-Nb з використанням наводненого ніобію

Як показано в роботах [105, 137], використання наводнених порошків (гідриду титану та гідриду цирконію) у ролі основних компонентів суміші замість порошків відповідних металів призводить до активованого спікання системи частинок унаслідок послідовності фазових перетворень і підвищення дефектності кристалічної структури металів під час десорбції з них водню. Саме тому в цьому дослідженні цирконій і титан вводили у вигляді гідридних порошків. Такий підхід можна розширити з використанням наводненого ніобію, беручи до уваги здатність ніобію взаємодіяти з воднем [193], утворюючи гідридні фази (рис 4.8), та схожість фізичних процесів, що відбуваються при наводненні та десорбції водню з різних металів. На основі цієї ідеї було запропоновано наводнити металевий ніобій та використовувати при синтезі одночасно три наводнених порошки (цирконію, титану й ніобію), що теоретично дало б змогу підсилити водневий вплив на активацію спікання такої

системи, зменшуючи вміст пор у синтезованих сплавах. Потенційні переваги використання наводненого ніобію викладено нижче.

Очікувалося, що при введенні всіх елементів у вигляді гідридів, усі частинки в системі будуть демонструвати подібну поведінку при пресуванні, зокрема, подрібнюватися під дією прикладеної сили, утворюючи нові поверхні, збільшуючи вклад поверхневої дифузії та зменшуючи відстані для дифузійного перерозподілу компонентів. При десорбції водню з гідриду ніобію передбачалося, що фазові перетворення (рис 4.8) призведуть до підвищення дефектності кристалічної структури металу, що б активувало дифузійні процеси. Крім того, виділення атомарного водню потенційно очищає поверхню ніобієвих частинок від кисню та інших домішок, що теж сприятиме активації дифузійних процесів, які визначають усі складові синтезу.

Але, потенційно, найбільш важлива перевага використання виключно наводнених частинок у складі багатокомпонентних сумішей полягає ось у чому. Оскільки експериментально зафіксована різниця об'ємних ефектів при нагріванні зразків з ніобієм та без нього виникає саме на стадії десорбції водню (рис. 4.5), було висловлене припущення, що відносно мале зменшення об'єму (тобто затримка усадки) сумішей $ZrH_2 + TiH_2 + Nb$ є наслідком принципово різних об'ємних ефектів для частинок гідридів та ненаводненого ніобію. Відомо [105, 137], що частинки гідридів під час фазових перетворень, які відбуваються при десорбції водню, суттєво зменшуються в об'ємі, а частинки ніобію повинні піддаватися лише термічному розширенню. Така різниця об'ємних ефектів між компонентами сумішей повинна порушувати зв'язок між ними, утворюючи щілини й додаткові пори в спресованій системі. Тому передбачалося, що використання в сумішах виключно наводнених компонентів (наприклад, при введенні в них ніобію у вигляді гідриду ніобію разом із гідридами цирконію та титану), забезпечить подібність об'ємних ефектів усіх частинок, така система буде зменшувати свій об'єм під час десорбції водню як єдине ціле, без порушення зв'язку між частинками й без збільшення пористості.

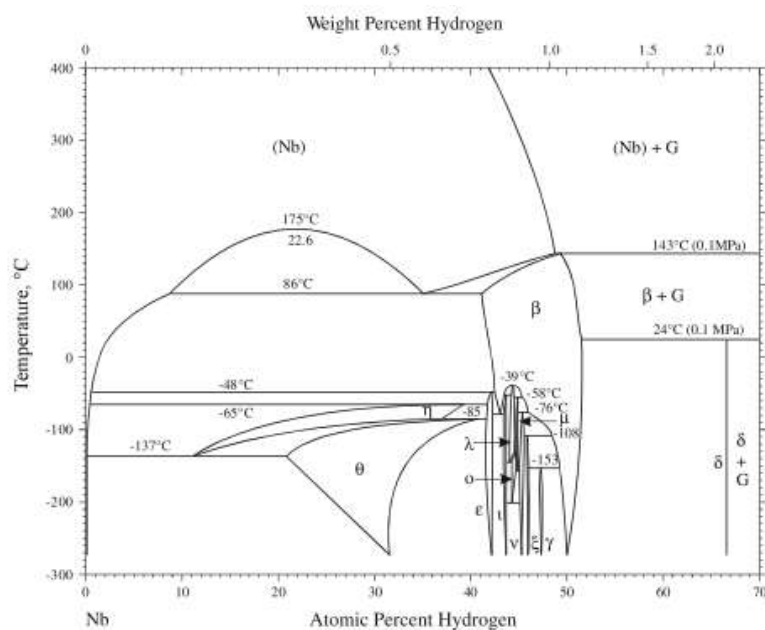


Рис 4.8. Бінарна фазова діаграма Nb-H(рис 4.8) [194].

Згідно з вищеописаною ідеєю, поставлено завдання отримати наводнений ніобій (або однофазний гідрид ніобію, який існує відповідно до діаграми стану ніобій-водень (рис. 4.8), для чого було досліджено різні режими наводнення порошку ніобію. Як показали рентгенографічні дослідження (рис. 4.9), при наводненні не вдалося отримати однофазний гідрид ніобію, матеріал становив суміш гідридної фази NbH та металевого ніобію. Максимальна концентрація водню в ніобії, якої вдалося досягти, відповідала двофазному матеріалу зі співвідношенням фаз 60%Nb-40%NbH.

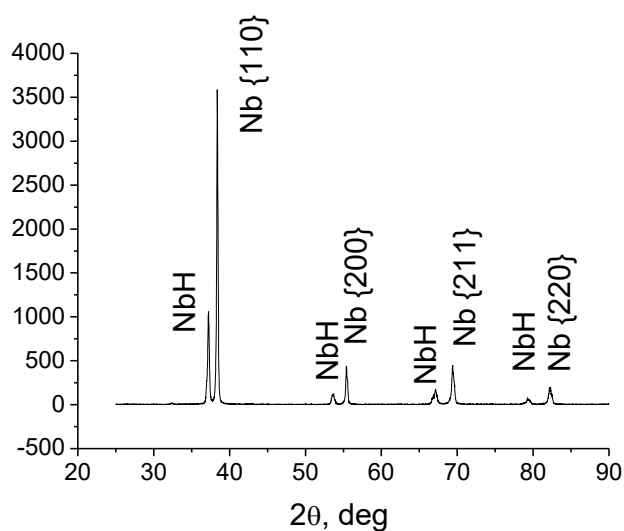


Рис 4.9. Двофазний стан наводненого порошку ніобію.

Подальше використання частинок NbH_x для синтезу сплавів, на жаль, не дало очікуваного позитивного ефекту. Як можна бачити, об'ємна частка пор у мікроструктурі сплавів, отриманих з використанням наводненого та ненаводненого ніобію, практично не відрізняється (рис 4.10). Причина цього стає зрозумілою з додаткових експериментів.

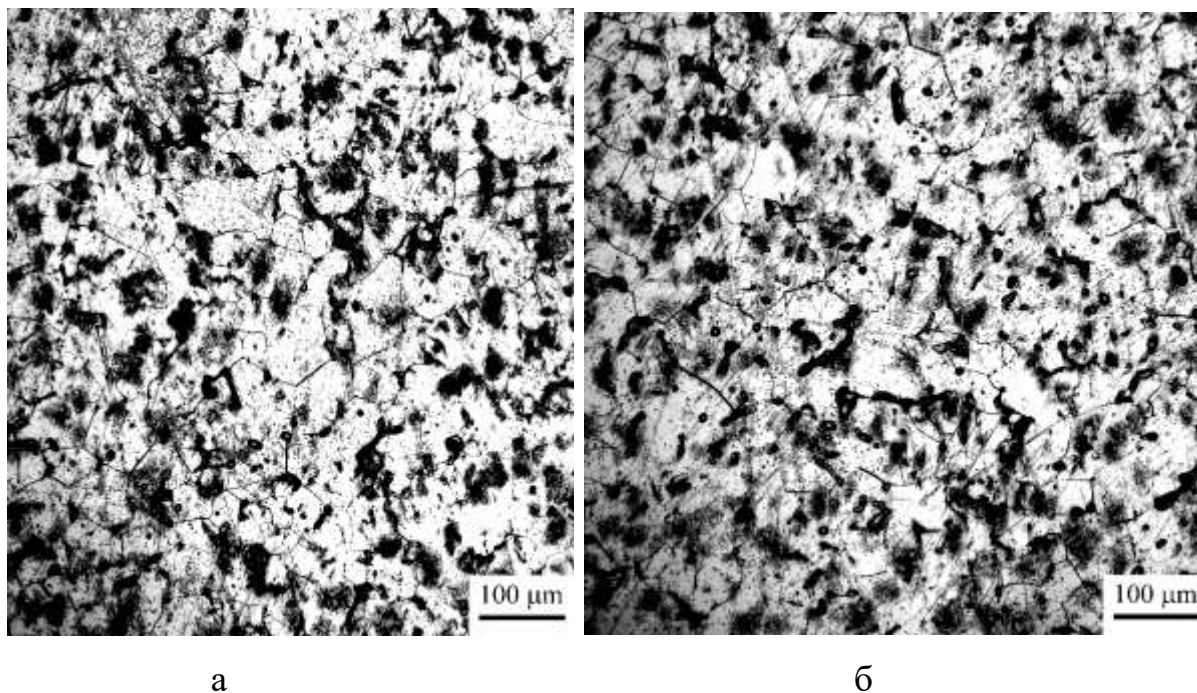


Рис 4.10. Типова мікроструктура сплаву 59Zr-19Ti-22Nb, отриманого з використанням порошків ніобію (а) та наводненого ніобію (б).

Як було встановлено, наводнений ніобій є недостатньо стабільним і втрачає водень в умовах вакууму вже при кімнатній температурі. З діаграми станів (рис 4.8) випливає, що β -фаза NbH існує до 143 °С при тиску водню 0,1 МПа [194], проте в умовах зниження парціального тиску водню над поверхнею металу рівноважна концентрація водню, розчиненого в ніобії, також знижується. Тому при створенні вакууму наводнений ніобій швидко десорбує водень уже за кімнатної температури, що призводить до зникнення гідридної фази й утворення зневодненого ніобію (або в кращому разі – твердого розчину Nb-H з низькою концентрацією газу) ще до початку процесу нагрівання. Це експериментально підтверджують рентгенографічні

дослідження (рис 4.11), проведені після вакуумної обробки наводненого ніобію при кімнатній температурі.

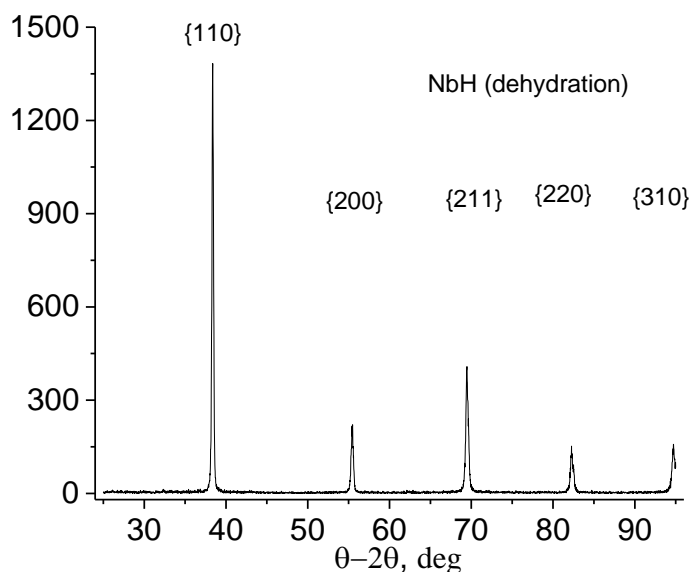


Рис. 4.11. Рентгенограма порошкового ніобію після наводнення та наступної витримки у вакуумі при кімнатній температурі, яка демонструє зворотне перетворення фази NbH в Nb.

Дилатометричні дослідження, представлені на рис 4.12, підтвердили цей результат і показали кардинальну різницю об'ємних ефектів при нагріванні окремих порошкових компонентів системи. Зокрема, гідрид цирконію на початкових стадіях десорбції водню з кристалічної ґратки (400-500 °C) демонструє характерне збільшення об'єму («розпухання», пов'язане з релаксацією при фазових перетвореннях накопиченої під час пресування пружної енергії [137]), а потім – значну усадку, пов'язану зі зменшенням концентрації водню, для гідриду титану інтенсивне зменшення лінійних розмірів внаслідок цього процесу починається до 400 °C. Для суміші двох вищезазначених гідридів величина «горбу» на дилатометричній кривій значно зменшується, проте й зменшення лінійних розмірів починається дещо пізніше від цього ефекту для гідриду титану, що повністю підтверджує раніше отримані результати. Але нестабільний наводнений ніобій характеризується зовсім іншою об'ємною поведінкою; фактично, дилатометрична

крива за відсутності значних ефектів при нагріванні (слабке термічне розширення до 600 °С, а при вищих температурах – слабку усадку внаслідок розвитку процесів спікання) показує поведінку вже зневодненого ніобію.

Отже, в умовах вакуумного нагрівання різниця між наводненим і ненаводненим ніобієм зникає, відповідні частинки не демонструють помітного зменшення розмірів в широкому температурному інтервалі (рис. 4.12). У зв'язку з цим значну різницю об'ємних ефектів для сумішей з ніобієм і без нього (рис. 4.5) можна пояснити тим, що порошкові гідриди та ніобій (або наводнений ніобій, який від нього не відрізняється) створюють у суміші дві підсистеми частинок з різними об'ємними ефектами під час нагрівання. Частинки як ніобію, так і наводненого ніобію є своєрідним чужорідним тілом у сумішах з гідридними частинками, принципово від них відрізняючись об'ємними ефектами на стадії десорбції водню: частинки ніобію не зменшують своїх розмірів, а у гідридних частинок відбувається значна усадка. Унаслідок цього цілісність багатокомпонентної пресованої порошкової системи порушується зі збільшенням об'єму пустот між частинками, тому експериментально отримані значення її усадки є суттєво меншими, ніж теоретично обраховані (рис. 4.5).

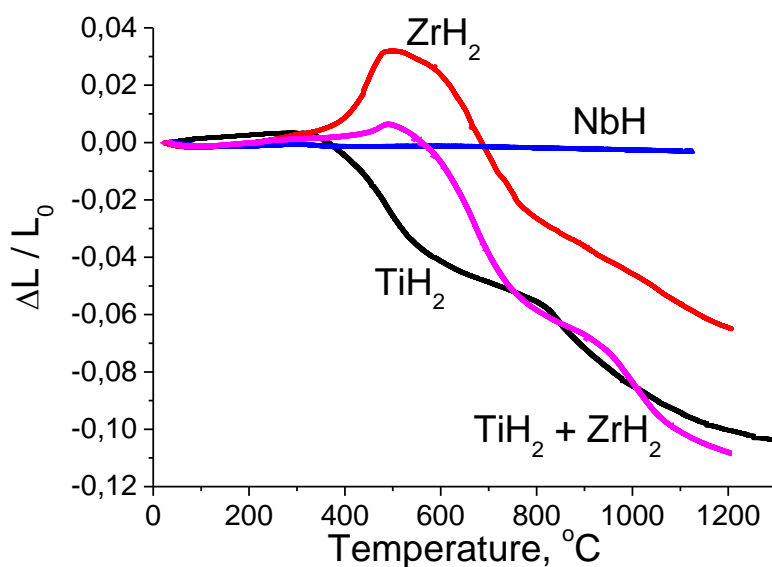


Рис. 4.12. Дилатометричні криві, що демонструють типові зміни лінійних розмірів окремих порошкових компонентів при нагріванні.

4.3. Особливості формування мікроструктури сплавів Zr-Ti-Nb при різних методах введення ніобію

4.3.1. Ідея використання наводнених лігатур та попередня оцінка впливу способу введення ніобію на мікроструктуру спечених сплавів

Як було встановлено вище, саме наявність частинок ніобію в сумішах значно ускладнює синтез сплавів даної системи, що є причиною значної залишкової пористості. Головним механізмом негативного впливу ніобію на процеси формування масивних сплавів з низькою об'ємною часткою пор є різниця об'ємних ефектів між частинками ніобію та гідридними частинками під час десорбції з них водню. Крім того, виявлено потенційний негативний вплив ефекту Френкеля під час активації взаємної дифузії між компонентами системи (дифузія в парах Ti-Nb та Zr-Nb) при вищих температурах. Оскільки використання наводненого ніобію всупереч сподіванням не дало бажаного результату, було вирішено випробувати інші способи введення ніобію в порошкові системи, зокрема у вигляді лігатур різного складу. Такий підхід уже показав [190] свою ефективність за необхідності позбутися рідкої фази алюмінію при його введенні в титанові сплави різного складу [190]. Крім того, використання лігатур дає певні переваги у боротьбі з ефектом Френкеля (пористістю Кіркендалла), зменшуючи градієнти концентрації елементів між сусідніми частинками, та, відповідно, різницю зустрічних дифузійних потоків, що відповідає формулі (1). Тому з метою зниження пористості у сплавах системи Zr-Ti-Nb було запропоновано використати наводнені бінарні лігатури Zr-Nb та Ti-Nb відповідної концентрації для мінімізації ефекту Френкеля (таблиця 4.3). Наводнення лігатур дозволило б полегшити диспергування лігатур до частинок необхідного розміру, а в результаті фазових перетворень при десорбції з них водню мала б утворитися високодефектна кристалічна структура, яка б додатково активувала дифузійні процеси.

Окрім вище зазначених переваг, наводнення лігатур необхідне для реалізації ідеї, яка не спрацювала у випадку наводнення ніобію, тобто досягти бажаних позитивних змін у структурі порошкових систем. Можна передбачити, що використання наводнених лігатур у сумішах з гідридами титану й цирконію забезпечить умови, за яких усі порошкові компоненти системи поводитимуться подібно при пресуванні й нагріві. Наводнені частинки лігатур при певних тисках пресування можуть подрібнюватися, що сприятиме формуванню відносно дрібних стартових пор у пресовках, які легше заліковуються при розвитку процесів спікання. Але головною передумовою використання наводнених лігатур є реалізація вже згаданої ідеї щодо подібності об'ємних змін усіх частинок у системі при нагріванні й під час десорбції водню, завдяки чому спресована система частинок поводитиметься як єдине ціле без порушення інтегральності та без збільшення пористості між частинками.

Після наводнення лігатур було проведено їх рентгенівський фазовий аналіз, який показав (рис 4.13), що лігатура Ti-Nb складалася з гідриду титану, чистого ніобію та гідриду ніобію. У лігатурі Zr-Nb були помітні γ -ZrH та твердий розчин цирконій-ніобій.

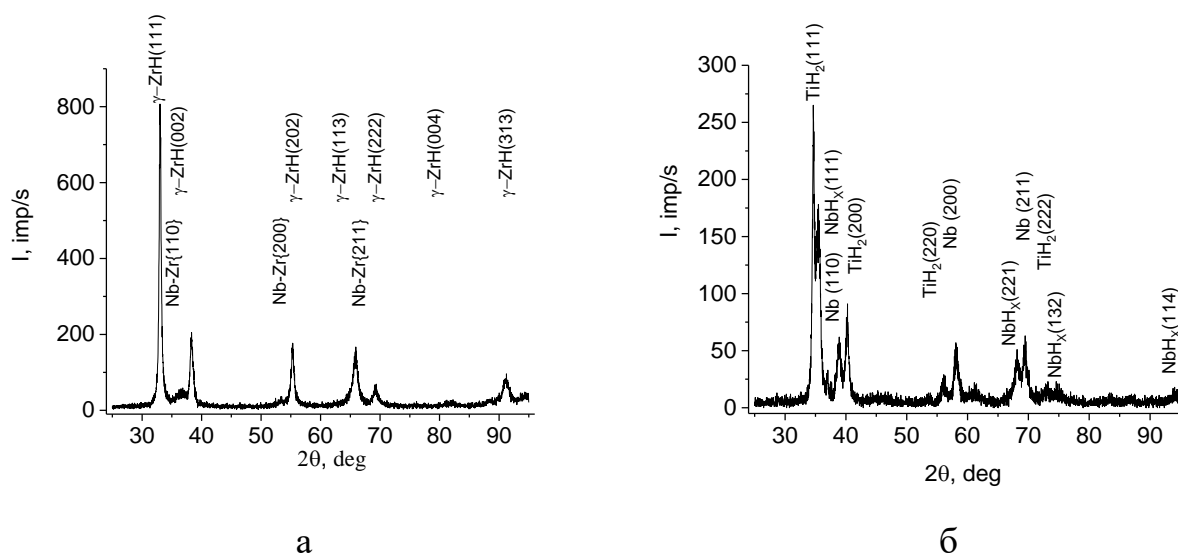


Рис. 4.13. Рентгенограми наводнених лігатур Zr-Nb (а) та Ti-Nb (б).

Справедливість вищезазначених переваг наводнених лігатур підтверджено вимірами густини та мікроструктурними дослідженнями синтезованих з них сплавів.

Використання в стартових сумішах частинок наводнених лігатур призводить до суттєвого зменшення об'ємного вмісту залишкових пор у синтезованих сплавах проти використання частинок ніобію (рис 4.14).

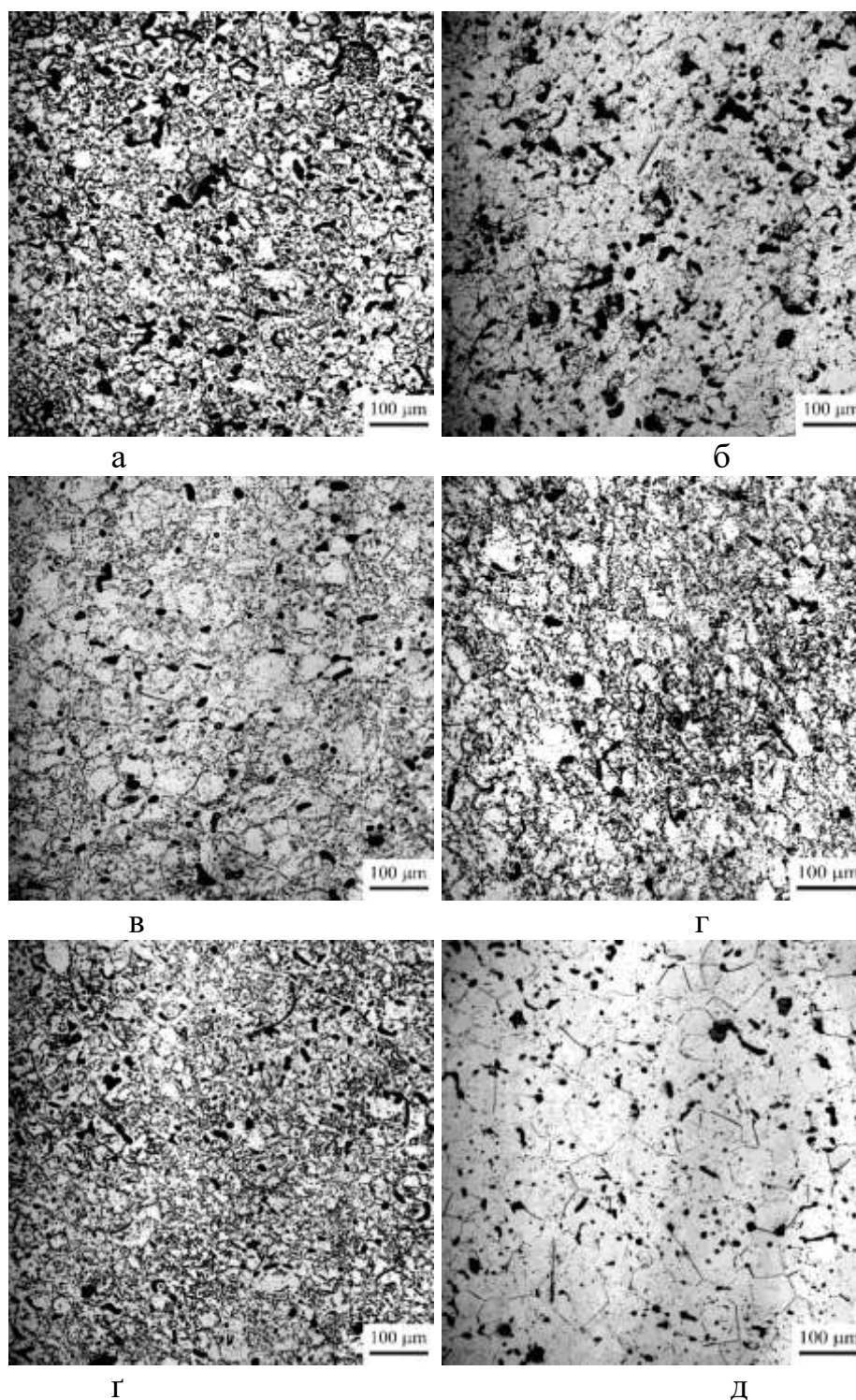


Рис. 4.14. Типові мікроструктури синтезованих сплавів 59Zr-19Ti-22Nb та 35Zr-39,5Ti-25,5Nb, в яких використано частинки ніобію (а, б), лігатури (Zr-Nb)H_x (в, г) та лігатури (Ti-Nb)H_x (г, д)

Така різниця в мікроструктурі відповідає суттєво різним вимірним значенням густини (таблиця 4.3). Проте для детальнішого розуміння механізмів такого позитивного впливу наводнених лігатур на процеси формування сплавів потрібно було:

- дослідити механізми компактування порошкових сумішей під час різних способах введення ніобію;
- дослідити процеси, які відбуваються при нагріванні порошкових сумішей та десорбції з них водню;
- встановити закономірності еволюції мікроструктури при спіканні та хімічній гомогенізації різних порошкових систем.

Таблиця 4.3. Густина сплавів Zr-Ti-Nb після ізотермічного спікання 1250 °C, 4 години

Спосіб введення ніобію в суміш	Густина сплаву, г/см ³	
	59Zr-19Ti-22Nb	35Zr-39,5Ti-25,5Nb
Nb	5,77	5,34
Наводнена лігатура Ti-Nb	6,10	5,59
Наводнена лігатура Zr-Nb	6,04	5,61

4.3.2. Особливості компактування порошкових систем при різних методах введення в них ніобію

Для детального визначення причин та механізмів, які впливають на еволюцію пор у порошкових системах різного складу, було досліджено особливості компактування окремих компонентів: гідридів цирконію й титану, наводнених лігатур та ненаводненого ніобію. Зображення частинок усіх компонентів наведено на рис. 4.15.

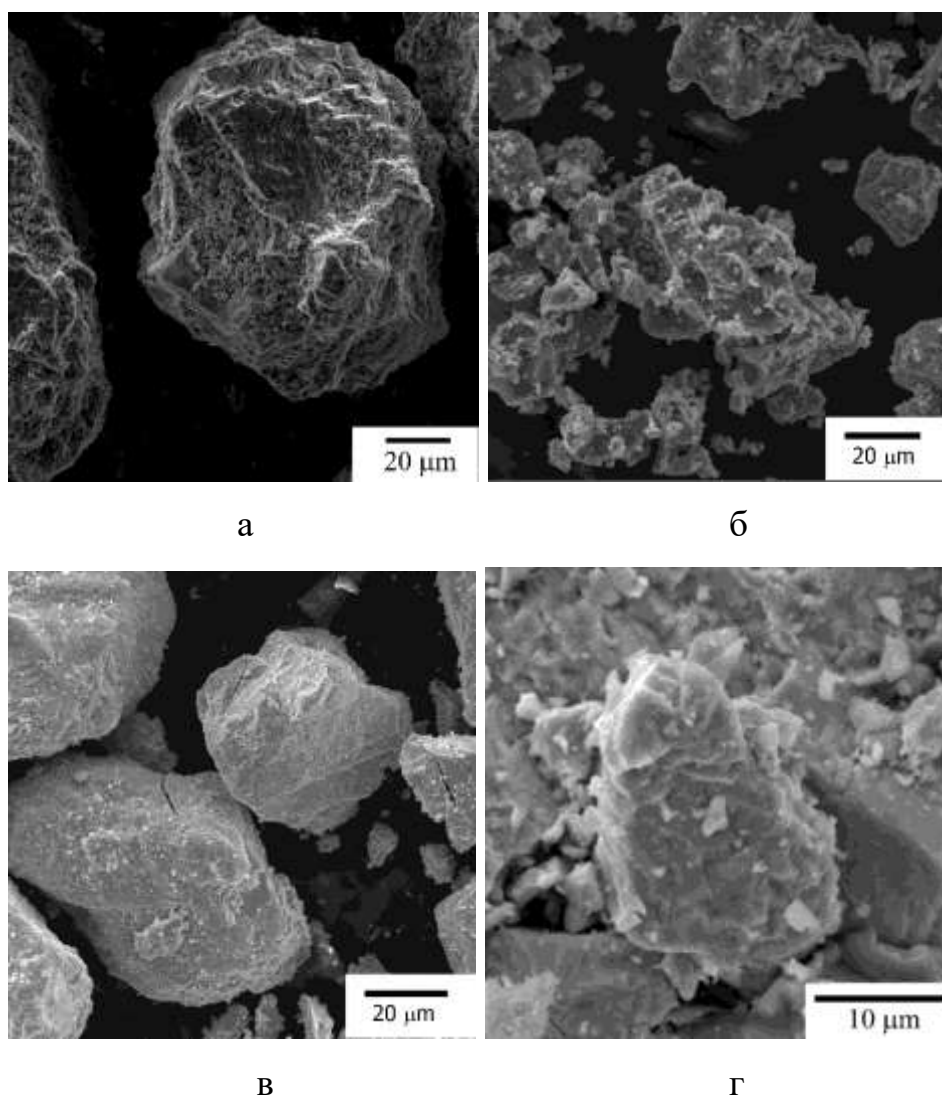


Рис. 4.15. Морфологія порошкових частинок ZrH_2 (а), TiH_2 (б), Nb (в), наводненої лігатури Zr-Nb (г).

Поведінку гідридних частинок на стадії пресування визначають їхні специфічні механічні властивості (низька міцність на стиск для обох гідридів та близька до нульової пластичність), що впливає на мікроструктуру спресованих з них зразків (рис. 4.16). Спресовані гідриди цирконію та титану містять значну кількість дрібних фрагментів, утворених під дією сили пресування, крім того, наявні великі частинки (рис. 4.16) з тріщинами на поверхні, які свідчать про початкові стадії руйнування. Автори роботи [126] показали, що частинки гідриду титану при пресуванні руйнуються ще за умови досить низьких тисків (їхня міцність на стиск 250 МПа), при цьому утворюються фрагменти уламкової форми, які відіграють основну роль у

механізмі компактування даного порошку. Частинки гідриду цирконію, незважаючи на вищу міцність (яка може досягати 600-800 МПа згідно [195]), також крихко руйнуються при використаних тисках пресування (650 МПа). На відміну від крихких частинок гідридів, пластичність чистого ніобію є значною, сягаючи до 30% [196], а міцність – досить низькою (131-206 МПа [197]). Проте під впливом деформаційного нагартування чи в присутності домішок під час виготовлення порошку, міцність частинок Nb може суттєво зростати з відповідним зниженням пластичних характеристик, чим можна пояснити відносно незначну деформацію ніобієвих частинок після пресування (рис. 4.16).

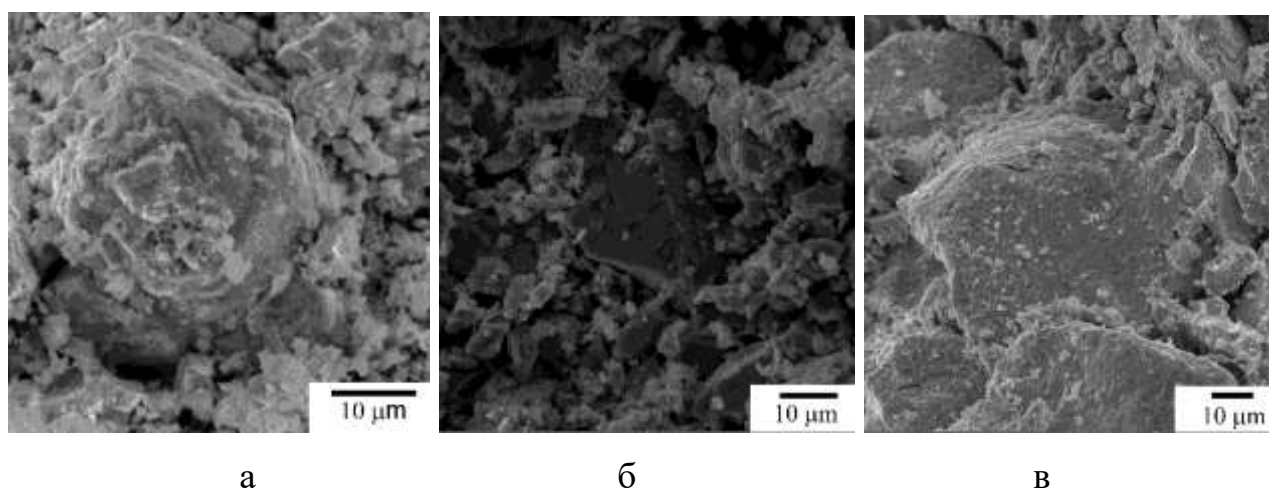


Рис 4.16. Характерні поверхні зламу спресованих зразків окремих компонентів: ZrH_2 (а), TiH_2 (б), Nb (в)

Якщо розглядати однокомпонентні порошкові системи, то зразки спресованого гідриду цирконію руйнуються при найнижчих навантаженнях на стиск (близько 10-12 МПа), а гідриду титану – при суттєво вищих (140 МПа). Спресований ніобій демонструє найвищу міцність ~ 220 МПа (рис. 4.17). Основним механізмом, який визначає міцність спресованої системи крихких гідридних частинок та їх фрагментів є механічне зчеплення між нерівностями поверхонь. Частинки гідриду титану мають помітно вищу силу зчеплення між собою, ніж частинки гідриду цирконію. Це можна пояснити тим, що гідрид титану було отримано з пористої губки, з характерною для неї розвинутою морфологією поверхні, а гідрид цирконію – з масивного матеріалу (рис. 4.15). Це призводить до менш виражених нерівностей поверхні гідриду

цирконію та отримання морфології його частинок, ближчої до сферичної (рис. 4.15 а) з меншою силою зчеплення їх між собою, якщо порівняти з частинками гідриду титану. Також одним із факторів зниження міцності цирконієвих частинок може бути високий рівень накопичених напружень у спресованій системі ZrH_2 [137]. Як уже було сказано вище, у компактуванні ніобію основним механізмом є пластична деформація його частинок, яка, у нашому випадку, є слабо вираженою (рис. 4.16с), проте забезпечує суттєво більшу силу зчеплення.

Ці результати визначають також міцність дво- та трьохкомпонентних порошкових систем. Характерні значення міцності пресованих порошкових сумішей різного складу показано на рис. 4.17 разом із міцністю окремих порошкових компонентів. Помітно, що гідрид цирконію, маючи найменші значення міцності спресованих зразків, є також найслабшою ланкою в порошкових сумішах, знижуючи їх міцність. Це цілком підтверджує факт, що міцність суміші складу $76ZrH_2$ - $24TiH_2$ практично майже така сама, як і міцність спресованого гідриду цирконію (10-25 МПа), а в суміші складу $50ZrH_2$ + $50TiH_2$ міцність зростає лише до ~ 60 МПа (рис 4.17). При цьому міцність усіх сумішей, у яких основою є гідрид цирконію, є меншою від міцності пресовок з гідридом титану. Варто зазначити, що додавання частинок ніобію до системи гідридів практично не підвищує міцність спресованих зразків (рис 4.17).

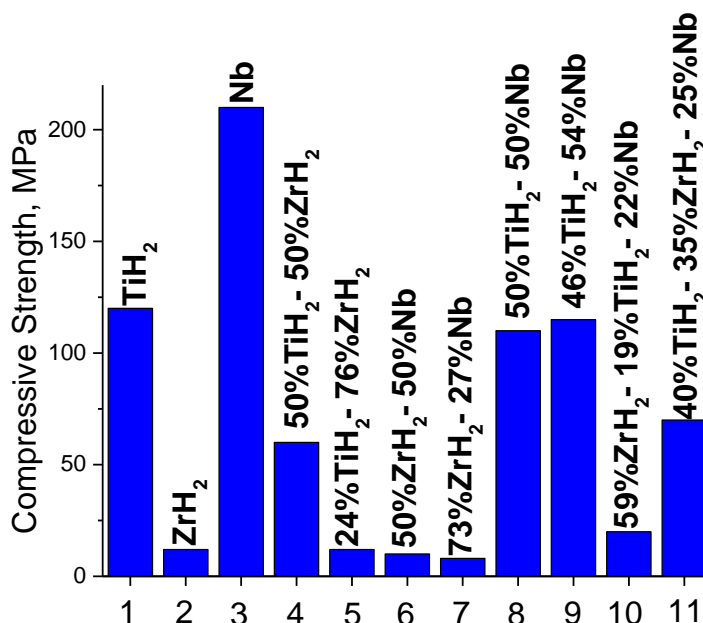


Рис. 4.17. Міцність на стиск спресованих порошкових зразків різного складу.

Це можна пояснити тим, що, по-перше, частинки ніобію, на відміну від частинок гідридів, мають більш гладку поверхню (рис. 4.15 в), у них відсутні сколи та гострі краї, що не сприяє механізму зчеплення, характерному для гідридних систем. По-друге, каркас із частинок гідридів передає навантаження і починає руйнуватися при значно менших тисках, ніж протікає пластична деформація частинок ніобію, нівелюючи вклад механізму пластичного деформування в загальну міцність. Оскільки в сумішах частинки ніобію знаходяться в оточенні гідридних порошків, то насамперед відбувається руйнація гідридів, а не пластична деформація металічних частинок. Завдяки цьому значення міцності спресованих сумішей гідридів з ніобієм є не вищими, ніж для однокомпонентних гідридів. Отже, міцність на стиск спресованих багатокомпонентних систем частинок передусім визначається концентрацією гідриду цирконію, який є найслабкішою ланкою.

На рис. 4.18 зображено порівняння типових мікроструктур спресованих сумішей, виготовлених з використанням ніобію та наводненої лігатури Zr-Nb (позначена стрілкою), які показують певні відмінності, пов'язані з типом частинок. На відміну від пластичного ніобію частинки наводнених лігатур (Рис. 4.15г) при пресуванні проявляють ознаки крихкого руйнування, хоча й меншою мірою, ніж гідрид титану чи цирконію, що впливає зі збереження відносно великих частинок лігатури (Рис. 4.18) в пресовках. Водночас структура обох пресованих сумішей є подібною з погляду стартової пористості: внаслідок руйнації значної частки гідридів на дрібні фрагменти в сумішах відсутні великі пустоти, а усі частинки досить щільно прилягають одна до одної.

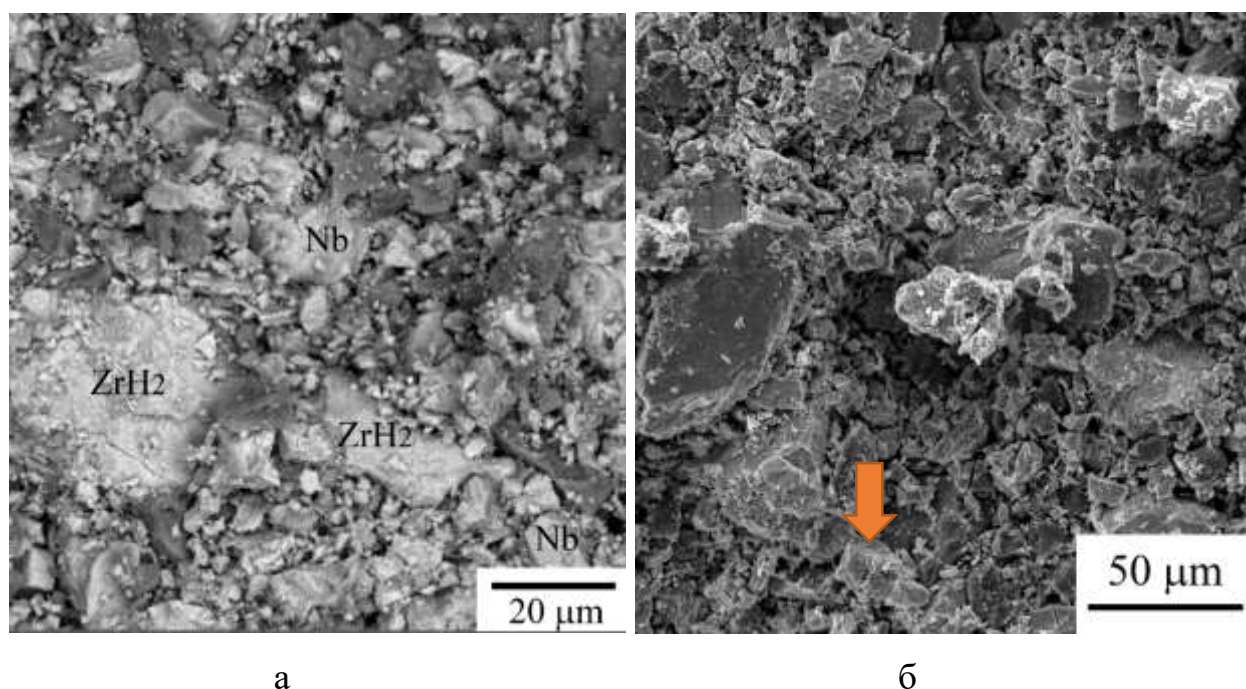


Рис. 4.18. Мікроструктури спресованих сумішей на прикладі складу $59\text{Zr}-19\text{Ti}-22\text{Nb}$:
а - з частинками ніобію б - з частинками наводненої лігатури Zr-Nb (позначена стрілкою).

4.3.3. Аналіз об'ємних ефектів при нагріванні різних сумішей системи Zr-Ti-Nb

При синтезі сплавів з багатокомпонентних порошкових систем наступною після компактування стадією, яка визначає формування мікроструктури та процеси ущільнення, є нагрівання до температури ізотермічної витримки. Фізичні процеси, що відбуваються на цьому етапі (фазові перетворення та об'ємні зміни, пов'язані з десорбцією водню, активація дифузії), мають найбільший вплив на матеріал. Детальну інформацію щодо процесів, які відбуваються в системі частинок різного складу безпосередньо під час вакуумного нагрівання, можна отримати з дилатометричних досліджень (рис. 4.19).

З дилатометричних кривих видно суттєву різницю об'ємних ефектів при нагріванні сумішей, у які необхідну кількість ніобію вводили у вигляді різних частинок (рис. 4.19). Під час нагрівання спочатку відбувається десорбція водню з обох гідридів з відповідними фазовими перетвореннями, а при збільшенні

температури внаслідок активації дифузійних процесів розвивається спікання уже зневоднених частинок, обидва процеси призводять до зменшення лінійних розмірів (а отже, і об'єму) спресованих систем (рис. 4.19).

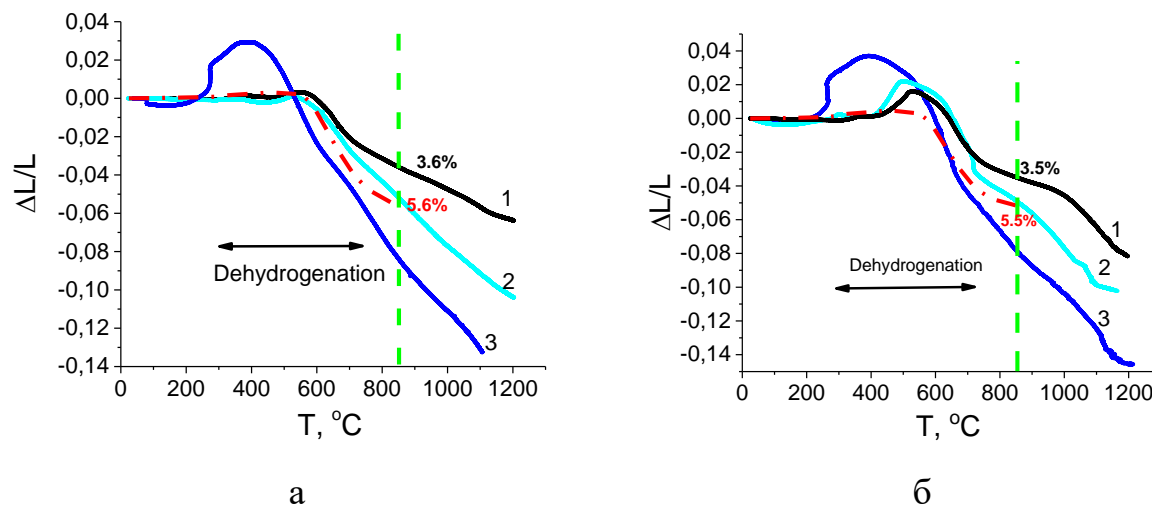


Рис. 4.19. Дилатометричні криві нагрівання сумішей загального складу 35Zr-39,5Ti-25,5Nb (a) та 59Zr-19Ti-22Nb (b). Суміші містять частинки ніобію (1), наводнених лігатур Ti-Nb (2) та Zr-Nb (3), пунктирна крива відповідає теоретичній усадці при десорбції водню для сумішей TiH_2+ZrH_2+Nb .

Наводнені лігатури, а також гідриди титану й цирконію характеризуються визначеними температурними інтервалами десорбції водню, які, втім, значною мірою перекриваються. Тому десорбція водню з усіх компонентів системи помітна в широкому спектрі температур (200-800 °C) при використаних термокінетичних і баричних параметрах нагріву. Значна зміна лінійних розмірів усіх досліджених сумішей у цьому інтервалі температур (рис. 4.19) пов'язана саме з десорбцією водню, але кожна суміш характеризується особливими об'ємними ефектами, які призводять до появи різниці в ході дилатометричних кривих. При нагріванні до температури 850 °C, при якій гарантовано завершується десорбція водню з усіх порошкових компонентів, суміші з частинками ніобію (рис. 4.19) мають помітно меншу усадку проти сумішей, у яких ніобій вводився у вигляді наводнених лігатур. Цю різницю не можна пояснити лише незмінними розмірами частинок ніобію в сумішах TiH_2+ZrH_2+Nb на противагу зменшенню розмірів частинок наводнених лігатур під час

десорбції з них водню. Головною причиною такої різниці є вже згаданий фактор порушення цілісності спресованих систем з частинками ніобію, тоді як подібність об'ємних ефектів обох гідридів та наводнених лігатур (тобто зменшення їх розмірів) цей фактор виключає, сприяючи більш активній усадці системи частинок та досягненню зниженої пористості кінцевих сплавів.

Відомо [137, 198], що ризик порушення цілісності системи спресованих гідридних частинок під час десорбції з них водню, який проявляється при певних умовах, може нівелювати усі переваги використання гідридів як стартових матеріалів, суттєво збільшуючи пористість синтезованих сплавів. Зменшення об'єму кожної частинки під час дегідрування може призвести до порушення контактів між частинками при недостатній силі зчеплення між ними. Це спричиняє утворення зазорів між частинками, появи тріщин та збільшення порожнин у пресованих системах, що підвищує пористість та зменшує загальну усадку. Цей ефект, як правило, не проявляється для гідриду титану або при додаванні до нього невеликої кількості легувальних частинок [137], але спостерігається для високолегованих систем із великою кількістю легувальних частинок [198]. Для спресованих частинок гідриду цирконію, навпаки, порушення зв'язку і збільшення пустот між ними є характерним на початкових етапах десорбції водню до початку усадки [137].

Тому цілком логічною виглядає залежність об'ємних ефектів як від загального складу сумішей, так і від типу використаних у них частинок (рис. 4.19). Для складу суміші з більшим вмістом гідриду цирконію спостерігається характерний для цього матеріалу ефект «розбухання» спресованої системи частинок на початкових етапах десорбції водню, але за умови зменшення вмісту гідриду цирконію цей ефект стає практично відсутнім.

При заміні частинок ніобію на наводнені лігатури Ti-Nb та Zr-Nb суттєва активація усадки (рис. 4.19) призводить до зменшення лінійних розмірів системи приблизно на 10,5-14% при нагріванні до 1100 °C. Як видно з рис. 4.20, об'ємні зміни при нагріванні наводненої лігатури Zr-Nb на початкових стадіях виділення водню є подібними до гідриду цирконію, а для наводненої лігатури Ti-Nb – до TiH_2 , що є позитивним фактором для збереження інтегральності системи частинок. Проте

об'ємні ефекти для наводнених лігатур та гідридів проявляються при різних температурах, зокрема, різке збільшення лінійних розмірів при наявності в сумішах лігатури Zr-Nb спостерігається на 200 °C раніше, ніж для ZrH_2 . Як видно з рис. 4.19, наявність лігатури Zr-Nb значно підсилює ефект збільшення об'єму системи, порівнюючи з випадком використання частинок ніобію, що є небажаним, проте під час подальшого нагріву зразки з лігатурою Zr-Nb демонструють найінтенсивнішу усадку, і це, в підсумку, сприяє зменшенню вмісту пор.

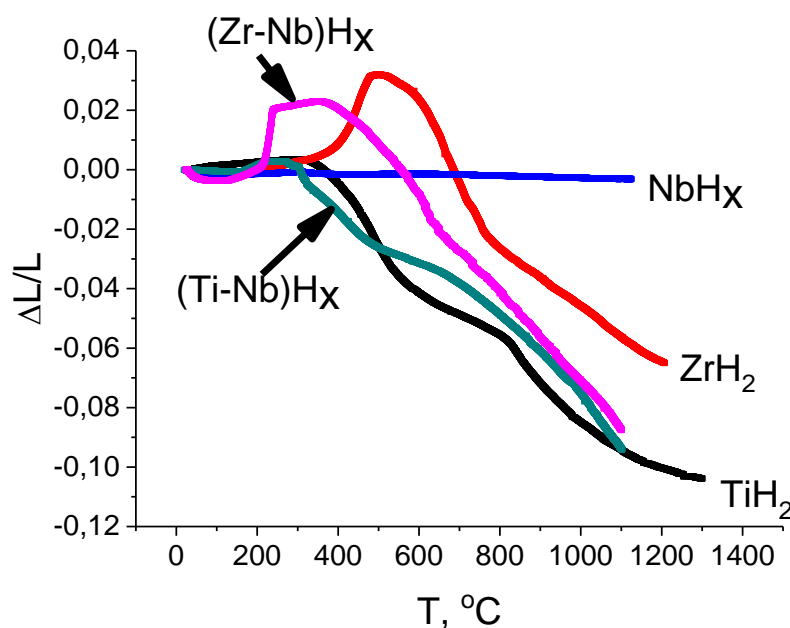


Рис. 4.20. Характерні зміни лінійних розмірів при нагріванні окремих порошкових компонентів, використаних в дослідженнях.

Для розуміння еволюційних змін в структурі спресованих систем частинок, яким відповідають вищеописані об'ємні ефекти, зразки нагрівали до певних температур і відразу охолоджували. Перші очевидні зміни в мікроструктурі (рис. 4.21) відбуваються в процесі десорбції водню, стаючи помітними після нагрівання до 850 °C. Незважаючи на те, що на цьому етапі остаточно завершується десорбція водню, яка має активувати взаємну дифузію в системі частинок, процеси спікання розвинуті ще слабо без помітних ознак дифузійного перерозподілу елементів. Відповідно до різниці результатів теоретичних розрахунків змін лінійних розмірів та реальних дилатометричних кривих, на цьому етапі мікроструктурно спостерігається

порушення контактів між частинками та поява пустот між ними (збільшення пористості). Утворені пустоти розподілені хаотично в системі частинок, і, що важливо, не локалізуються біля частинок ніобію чи лігатур, наявністю яких суміші відрізняються.

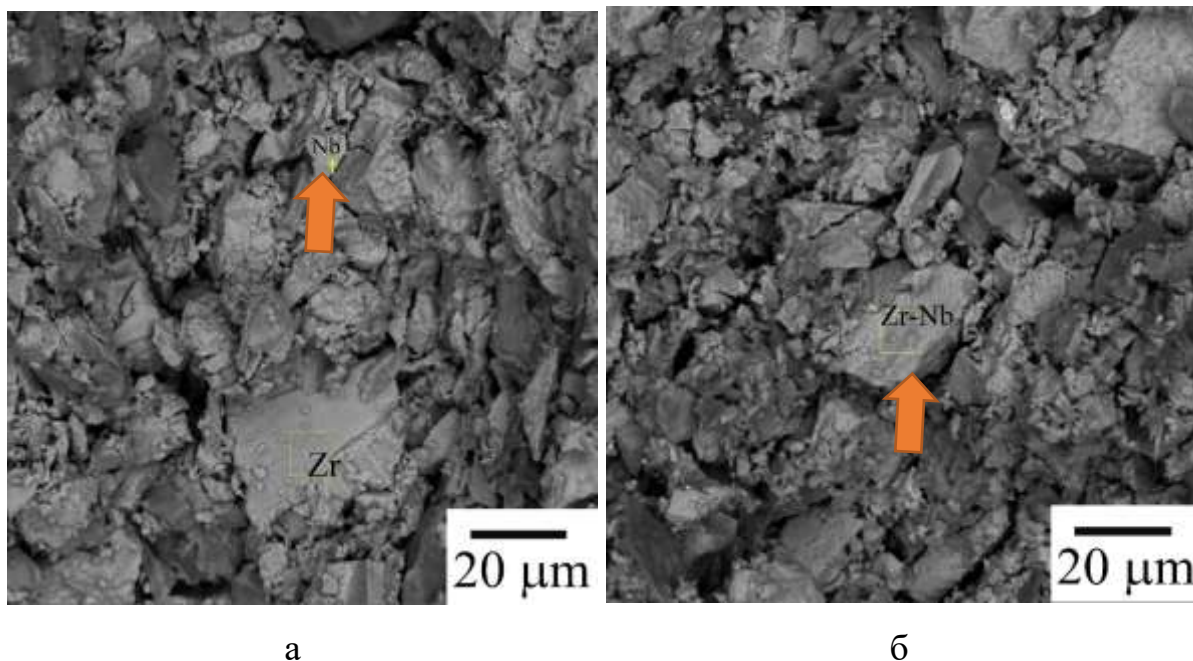


Рис. 4.21. Мікроструктура пресованих сумішей складу 59Zr-19Ti-22Nb після їх нагрівання до 850 °C: а – із частинками ніобію, б - із частинками лігатури Zr-Nb (відповідні частинки показані стрілками).

При подальшому підвищенні температури активуються дифузійні процеси, призводячи до спікання й гомогенізації системи зневоднених частинок. При нагріванні до 1050 °C пустоти між частинками стають більш вираженими (рис. 4.22) тому, що поверхні частинок згладжуються під дією сил поверхневого натягу. При цьому об'ємний вміст пустот у сумішах, у які ніобій додавали в чистому вигляді, є більшим, ніж у решти зразків.

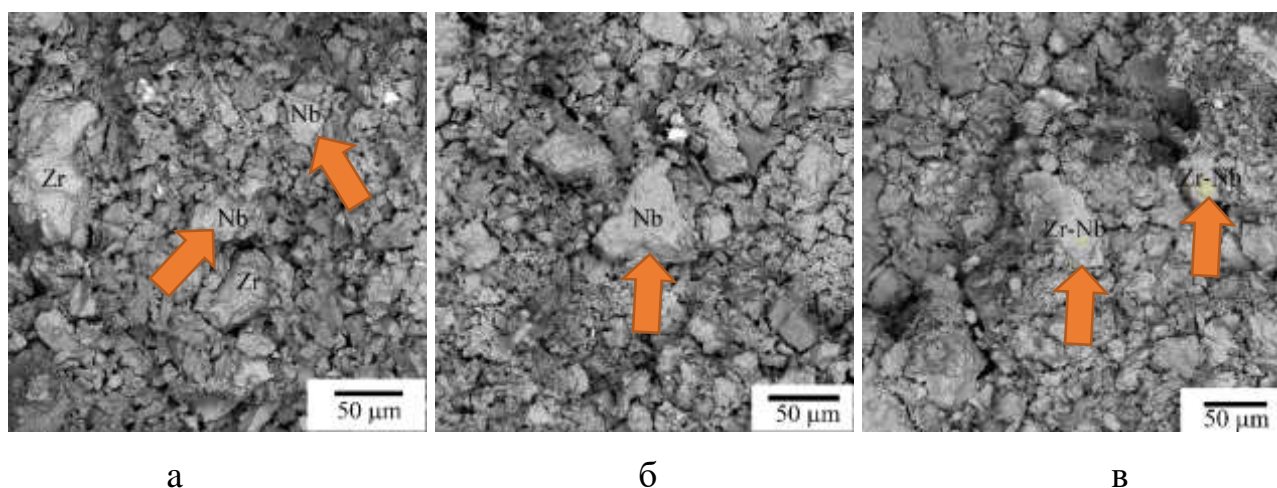


Рис. 4.22. Мікроструктури спресованих сумішей з металевим ніобієм (а, б) та лігатурою Zr-Nb (в) після нагрівання до 1050 °С.

При досягненні температури 1250 °С (рис. 4.23) активно розвиваються дифузійні процеси спікання й ансамбль частинок перетворюється на масивний матеріал, проте ще зі значним об'ємним вмістом пор. Водночас різниця в об'ємі пор для систем з ніобієм та лігатурами стає досить суттєвою. На даному етапі вже активно відбувається хімічна гомогенізація, поступово формуючи матрицю Zr-Ti-Nb, хоча поки що зберігається досить неоднорідна локальна концентрація елементів як наслідок стартової гетерогенної суміші.

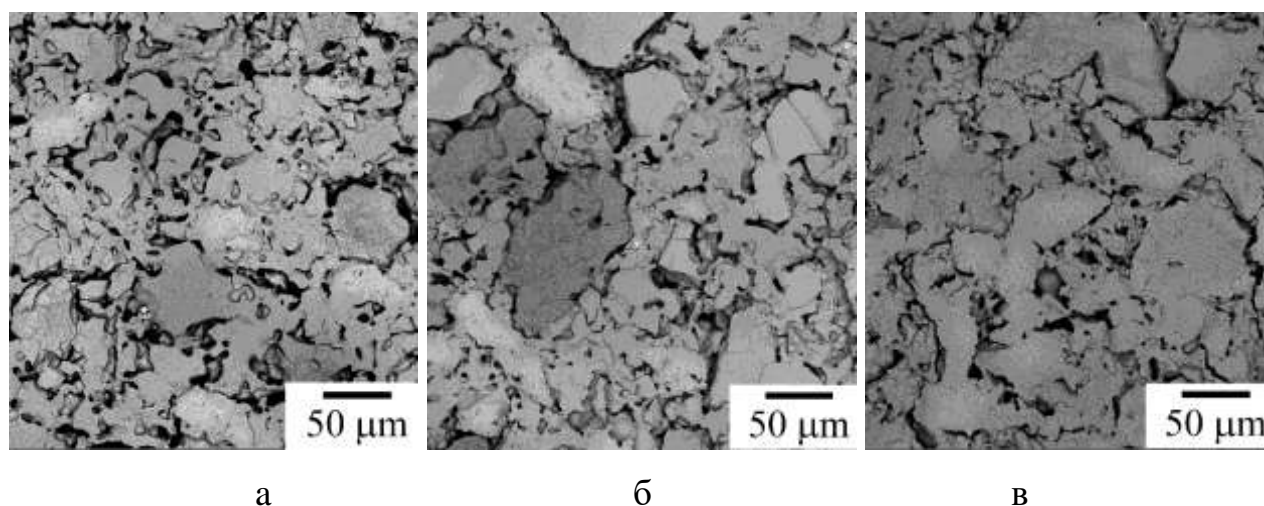


Рис. 4.23. Еволюція мікроструктури сумішей з частинками ніобію (а, б) та лігатури Zr-Nb (в) після нагрівання до 1250 °С (світлі зони, за даними мікроаналізу, збагачені ніобієм).

Вищевказані процеси тривають під час ізотермічних витримок при 1250 °С (рис. 4.24). Щілини та пустоти, які існували між скомпактованими частинками, поступово трансформуються в окремі витягнуті пори, що схильні до скорочення площі поверхні та активного зменшення в розмірах. Після витримки протягом 30 хвилин спостерігається помітне зменшення об'ємної частки пор, при цьому для сумішей з лігатурами пористість є суттєво нижчою, ніж для сумішей з порошком ніобію. Взаємна досить швидка дифузія між титаном і цирконієм формує бінарну матрицю, у якій відносно повільно розчиняються частинки ніобію або лігатури, що його містить. Через значну різницю в дифузійній рухливості в парах титан-ніобій та цирконій-ніобій, титан і цирконій тривалий час не проникають у частинки, збагачені ніобієм, зберігаючи їх добре помітними, незважаючи на розвиток гомогенізаційних процесів. Уведення ніобію у вигляді лігатур створює менший градієнт концентрацій $\frac{\partial C}{\partial x}$ між вихідними частинками, що прискорює досягнення хімічної однорідності матриці. Одночасно, згідно з законом Фіка [199]

$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (3)$$

менші градієнти концентрацій створюють менш інтенсивні дифузійні потоки, тому згідно з виразом (1) це дозволяє знизити прояв ефекту Френкеля, позитивно впливаючи на формування малопористої структури матеріалу.

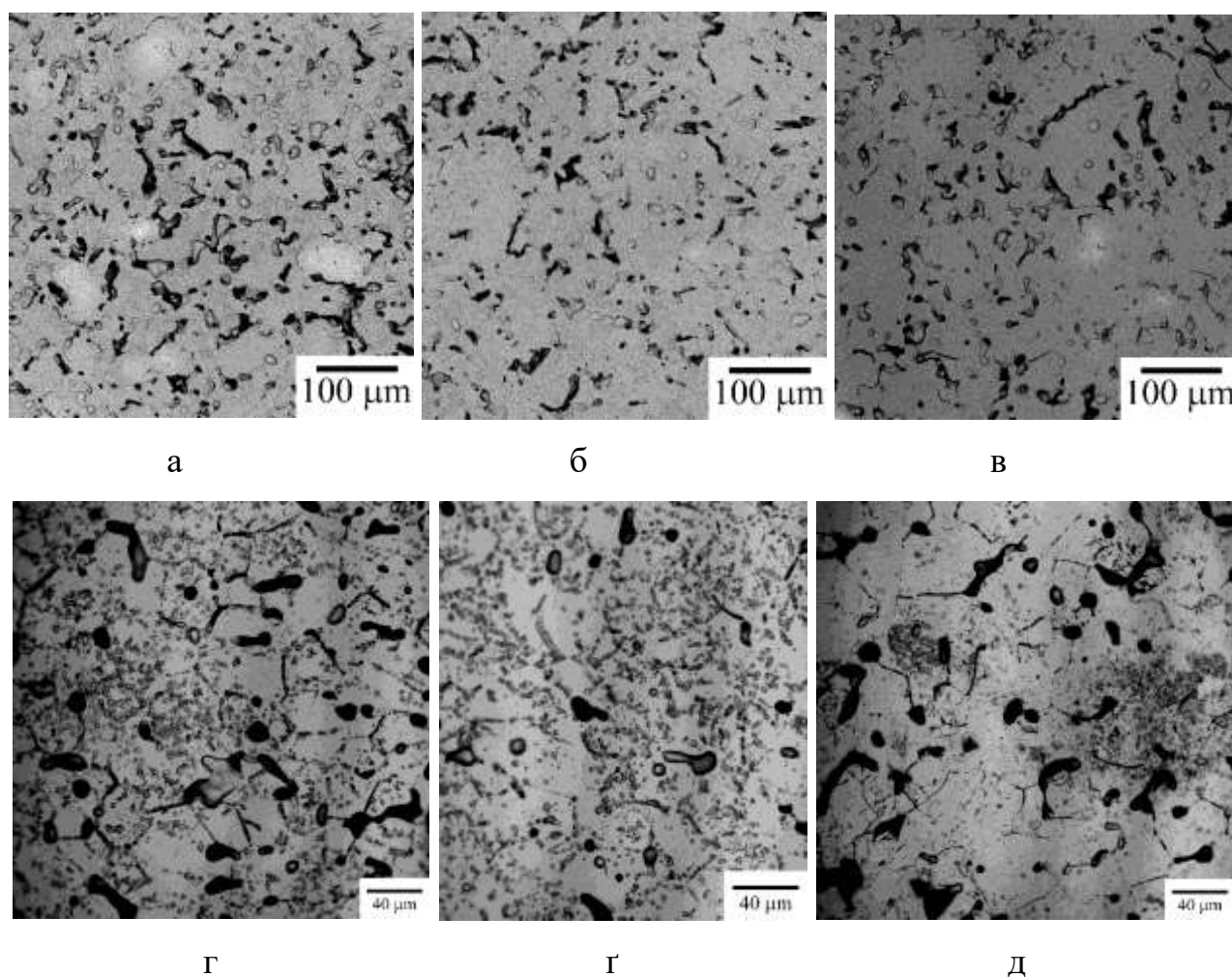


Рис. 4.24. Мікроструктури, сформовані після витримки при 1250 °С протягом 30 хвилин (а, б, в) та 4-ох годин (г, г, д) сумішей з ніобієм (а, в, г, д) та лігатурою Zr-Nb (б, г). На (а, б, в) світлі області збагачені ніобієм.

Варто звернути увагу на те, що, незважаючи на суттєво більшу пористість сплавів, синтезованих з використанням частинок ніобію (6-11 %), ніж для сплавів, отриманих з використанням лігатур (~2 %), пори в цих зразках розподілені рівномірно (Рис. 4.21, 4.22, 4.23, 4.24), а не локалізовані поблизу місць ніобієвих частинок, що було б логічно, якби внесок у формування кінцевого пористого стану робив лише ефект Френкеля.

Отже, мікроструктурні дослідження при пресуванні та на різних етапах нагрівання наводнених порошкових систем дозволили доповнити дані щодо механізмів пороутворення при синтезі сплавів системи Zr-Ti-Nb.

Критичним фактором, що визначає утворення пор при нагріванні, є наявність у системі частинок $ZrH_2 + TiH_2$ значної кількості ненаводнених частинок ніобію. Під час десорбції водню (приблизний температурний інтервал 300-800 °C) починається утворення пустот у системі внаслідок різних об'ємних змін гідридних частинок (зменшення розмірів при десорбції водню) та ненаводненого ніобію (термічне розширення). При температурі 1050 °C утворені пустоти між частинками стають вираженішими, їхня ширина збільшується. Пустоти не локалізовані довкола частинок ніобію, а є хаотично розподіленими по об'єму системи, тому можна стверджувати, що їх утворення найбільш імовірно на поверхнях частинок гідриду цирконію, які мають малу силу зчеплення з іншими компонентами системи. При подальшому підвищенні температури й активному розвитку дифузійних процесів додатковий внесок у формування пор робить ефект Френкеля через значну різницю в дифузійній рухливості елементів у парах титан-ніобій та цирконій-ніобій [183]. Те, що пори не є локалізованими навколо частинок ніобію на стадії початку та розвитку хімічної гомогенізації системи (рис. 4.22), свідчить, що вклад ефекту Френкеля в кінцеву пористість є меншим за внесок об'ємних ефектів під час десорбції водню.

Використання наводнених лігатур змість частинок ніобію сприяє зменшенню об'єму пор у мікроструктурі синтезованих сплавів завдяки, по-перше, подібності механізмів компактування крихких лігатур та гідридів титану чи цирконію, що призводить до руйнування частинок і щільнішого прилягання їхніх дрібних осколків, зменшуючи об'ємний вміст початкових пустот у системі та збільшуючи вплив поверхневої дифузії. По-друге, наводнені лігатури демонструють подібне до гідридів зменшення розмірів частинок під час десорбції водню з усіх компонентів системи, що викликає менші порушення її інтегральності, зберігаючи відносно малу об'ємну частку пор. По-третє, на активацію спікання та хімічної гомогенізації позитивно впливає десорбція водню з лігатур, підвищуючи дефектність їхньої кристалічної структури, і, отже, прискорюючи дифузійні процеси. По-четверте, при використанні лігатур ефект Френкеля проявляється меншою мірою, ніж під час використання частинок ніобію, завдяки меншим концентраційним градієнтам між сусідніми частинками.

4.3.5. Порівняння механічних характеристик сплавів, отриманих згідно різними способами введення ніобію

На підставі отриманих результатів можна зробити висновок, що різні методи вводу ніобію в порошкові системи призводять до реалізації різних механізмів компактування порошків та особливостей ущільнення систем при спіканні. Вплив типу частинок, що містять ніобій, виявляється як у процесі нагріву, так і під час високотемпературної витримки, що зрештою призводить до різної залишкової пористості в мікроструктурі сплавів. Сформований фазово-структурний стан та рівень пористості в ньому (зокрема й об'ємна частка пор та їхні розміри) визначає фізико-механічні властивості отриманого сплаву. Тому при різних варіантах легування можна очікувати досягнення різних комплексів характеристик синтезованих сплавів.

Криві випробувань на розтяг обох синтезованих сплавів, отриманих з різних порошкових сумішей, наведено на рис. 4.25. Використання в сумішах наводнених лігатур обох типів дозволило суттєво підвищити як характеристики міцності, так і видовження синтезованих сплавів, порівнюючи з випадком використання частинок ніобію. Як можна бачити, при використанні лігатур досягнуто досить високого рівня міцності (850-900 МПа) та достатнього видовження (8-17%) (рис 4.25), що на пряму пов'язане із суттєвим зниженням об'ємної частки й розмірів залишкових пор. Крім того, зміна хімічного складу синтезованих сплавів помітно впливає на твердість за Віккерсом, але значно більшою мірою твердість змінюється під час зміни пористості: при використанні в сумішах частинок ніобію і, відповідно, збереженні значної кінцевої пористості в мікроструктурі твердість становить лише 140-192 HV, а під час використанні лігатур твердість зростає до – 233-273 HV завдяки суттєвому зниженню об'ємної частки пор. Такі механічні характеристики обох синтезованих сплавів є перспективними для практичного використання.

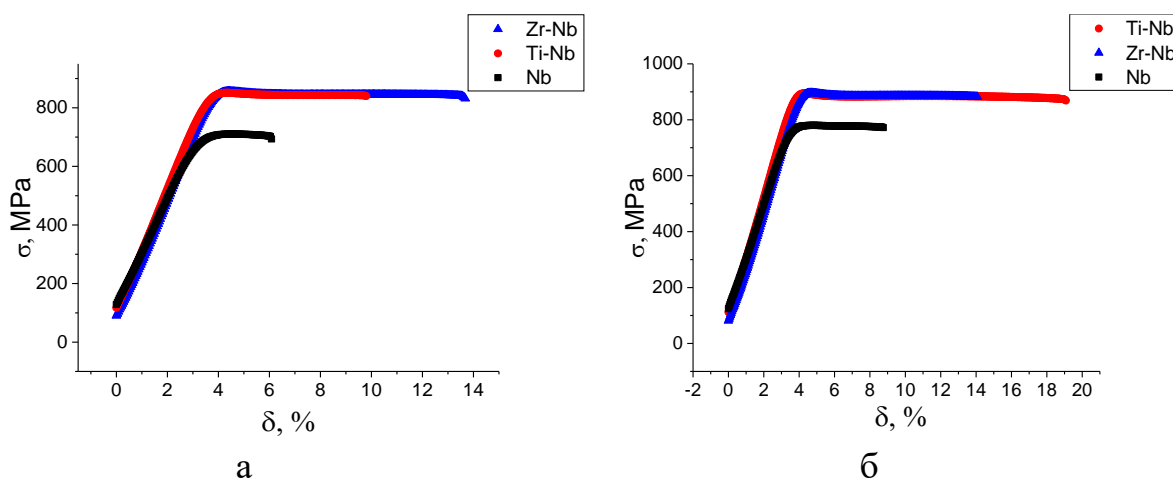


Рис 4.25. Криві випробувань на розтяг різних мікроструктурних станів сплавів 35Zr-39,5Ti-25,5Nb (а) та 59Zr-19Ti-22Nb (б), синтезованих з використанням частинок Nb та лігатур Zr-Nb і Ti-Nb.

4.4. Структурні стани, сформовані згідно методики двостадійного синтезу

Як описано в розділі 3, дифузійно-контрольоване розчинення ніобію в цирконії відбувається відносно повільно, тому досить великі частинки ніобію можуть не встигати розчинитися в оточуючій матриці цирконію або бінарній матриці цирконій-титан навіть при витримці протягом 4-ох годин за температури 1250 °C. На рис. 4.26 а, б продемонстровано, що при хімічній гомогенізації потрійної системи Zr-Ti-Nb деякі частинки ніобію розміром близько 100 мкм не розчиняються в титано-цирконієвій матриці, яка досить швидко формується на початкових стадіях процесу. Альтернативним методом досягнення повної хімічної й мікроструктурної однорідності сплаву та мінімізації кінцевої пористості при неможливості використання лігатур чи недостатній диспергізації частинок ніобію є розроблений метод двостадійного синтезу. Фізико-технологічна суть такого підходу полягає в попередньому спіканні багатокомпонентних сумішей, під час якого відбувається часткова гомогенізація системи та формується ще хімічно неоднорідна, але вже легована матриця, подальшому переведенні частково спеченого й гомогенізованого матеріалу в легований порошок і його повторне спікання для досягнення мінімізованої пористості та повної хімічної й мікроструктурної однорідності сплаву.

У роботі [200], за допомогою цього підходу було досягнуто хімічної однорідності та мінімізації ефекту Френкеля для сплавів Ti–6Al–4V та Ti–3Al–2,5V, водночас композиції, які досліджуємо в нашій роботі, мають значно вищий вміст легувальних елементів, що суттєво ускладнює завдання. Ще однією проблемою є значна пластичність сплавів системи Zr-Ti-Nb з β -ОЦК структурою, що ускладнює їх переведення в порошковий стан заданої дисперсності. Тому в нашому випадку використано цей двостадійний підхід у комбінації з наводненням стартових частинок та використанням повторного наводнення після першого спікання системи, щоб полегшити переведення частково спеченого і гомогенізованого продукту в леговані частинки. Крім того, повторне тимчасове легування матеріалу воднем сприятиме утворенню високодефектної кристалічної структури внаслідок фазових перетворень метал-гідрид-метал, що сприятиме активації дифузійних процесів.

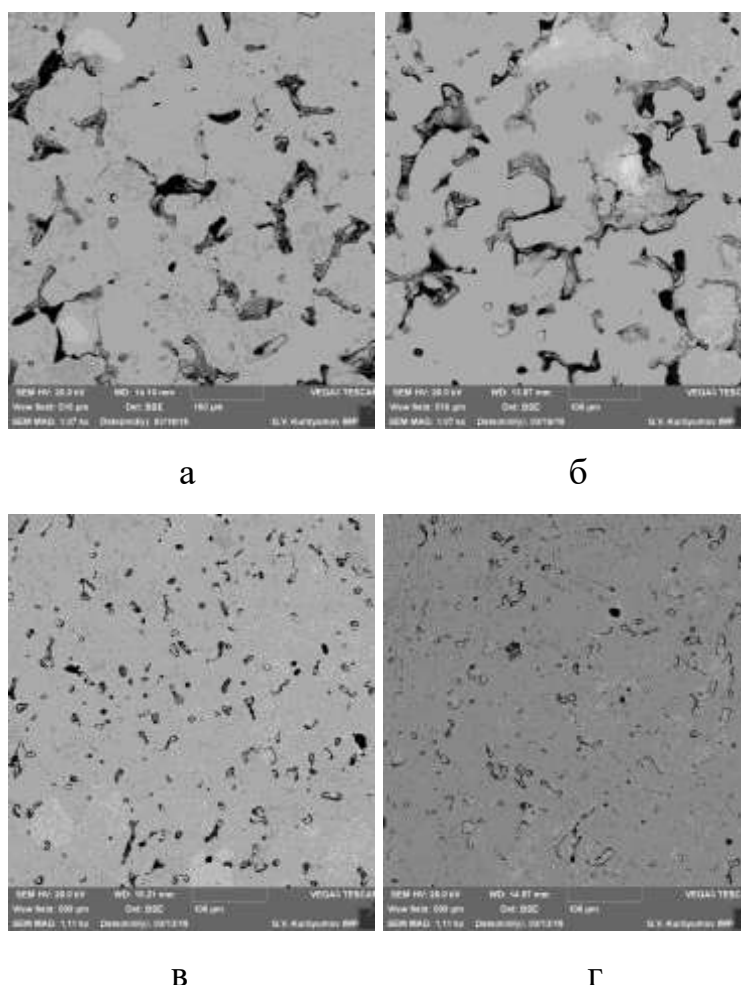


Рис. 4.26. Порівняння мікроструктур сплавів 59Zr-19Ti-22Nb (а, в) та 35Zr-39,5Ti-25,5Nb (б, г), отриманих після першого (а, б) та другого спікання (в, г).

Як описано в розділі 2, при реалізації цієї двостадійної схеми на першому етапі було отримано суміші частинок гідриду цирконію, гідриду титану та ніобію, склад яких відповідає сплавам 59Zr-19Ti-22Nb та 35Zr-39,5Ti-25,5Nb. Протягом першої стадії синтезу відбулася часткова гомогенізація ще досить пористого матеріалу (рис. 4.26 а, б), після чого зразки необхідно було наситити воднем для досягнення необхідної крихкості з метою переведення в порошковий стан. Для дослідження процесів наводнення зразки нагрівали в камері в атмосфері водню до 500 °С з контролем підвищення тиску газу (рис. 4.27).

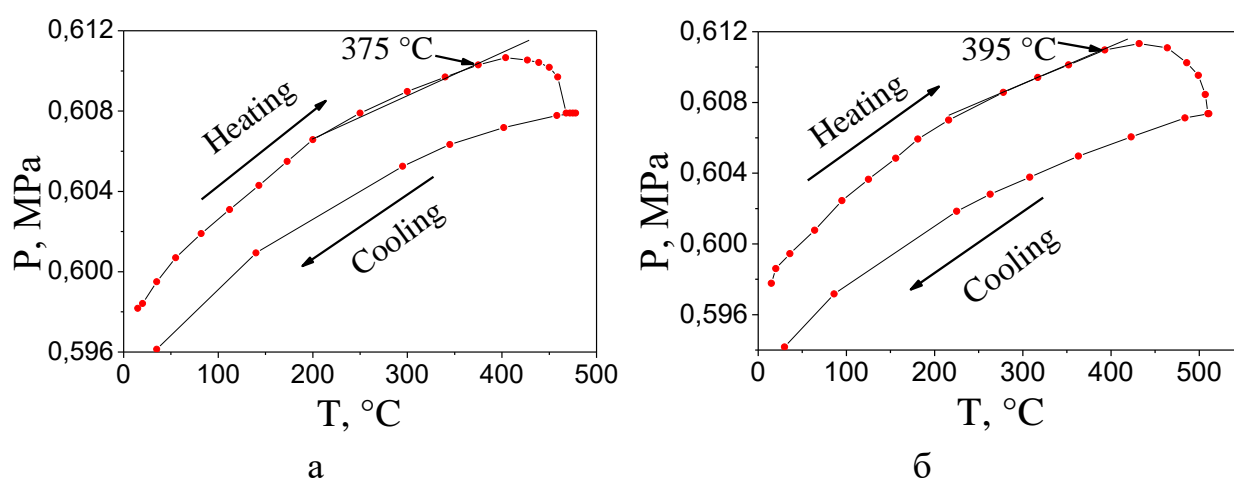


Рис. 4.27. Залежність тиску водню від температури в камері при гідруванні сплавів 59Zr-19Ti-22Nb(а) і 35Zr-39,5Ti-25,5Nb (б).

Температура, при якій залежність тиску в камері від температури відхилялася від прямої, показує початок поглинання водню сплавами (рис. 4.27). Температури початкового поглинання водню та розрахункові кількості поглиненого водню наведені в таблиці 4.4 для обох сплавів.

Таблиця. 4.4. Температура початку адсорбції водню та його концентрація в наводнених сплавах 59Zr-19Ti-22Nb і 35Zr-39,5Ti-25,5Nb

Сплав	T, °C	C _H , mass. %
59Zr-19Ti-22Nb	375	2,45
35Zr-39,5Ti-25,5Nb	395	2,87

Після наводнення обидва сплави стають досить крихкими, на їхній поверхні з'являються доволі помітні тріщини (рис. 4.28), утворені через об'ємні ефекти при насиченні воднем. Наводнені сплави легко подрібнюються механічним способом у порошок до потрібного фракційного складу. При цьому матеріал одночасно перемішується, що сприяє покращенню однорідності утвореної порошкової системи. Наводнення також допомагає зберегти вміст кисню в матеріалі на допустимому рівні. Як відомо, під час подрібнення матеріалу збільшується його питома поверхня, що сприяє акумуляції на поверхні атмосферних домішок, передусім абсорбованого кисню. Це зазвичай призводить до небажаного підвищення вмісту кисню в сплавах, спечених із порошків, проте в нашому випадку утворення оксидної плівки на нових поверхнях не є критичним. Гідриди та інші наводнені фази під час наступного нагрівання виділяють атомарний водень, який здатен відновлювати поверхневі оксиди [201], сприяючи збереженню кінцевого вмісту кисню в матеріалі на допустимому рівні, що є суттєвою перевагою використання наводнених порошків проти ненаводнених (зокрема й попередньо легованих) порошками [126].



Рис. 4.28. Вигляд зразків сплавів $59\text{Zr}-19\text{Ti}-22\text{Nb}$ (а) і $35\text{Zr}-39,5\text{Ti}-25,5\text{Nb}$ (б) після їх насичення воднем.

Отримані наводнені леговані порошки $(\text{Zr-Ti-Nb})\text{H}_x$ обох складів були спресовані та повторно нагріті у вакуумі для реалізації другої стадії синтезу. Як показали попередні дослідження, щоб досягти однорідності сплавів при їх

мінімізованій пористості, що є необхідними умовами для задовільних фізико-механічних властивостей, надзвичайно важливими є процеси, що відбуваються при нагріванні до температури ізотермічної витримки. Дилатометричні дослідження під час нагріванні спресованих легованих частинок (рис. 4.29) показали, що об'ємні ефекти усадки, пов'язані з виходом водню, спостерігаються при температурах приблизно на 200 °C менших, ніж для раніше досліджених гетерогенних сумішей частинок. Ріст температури призводить до активного ущільнення зразків, що є передумовою досягнення низької залишкової пористості. Варто зазначити, що під час нагрівання легованих порошків $(\text{Zr-Ti-Nb})\text{H}_x$ обох сплавів абсолютно відсутній негативний ефект «розбухання» зразків, зафіксований за першого нагріву сумішей $\text{ZrH}_2+\text{TiH}_2+\text{Nb}$. Оскільки цей ефект залежить від накопиченої під час пресування пружної енергії, яка визначається модулем Юнга матеріалу [137], можна припустити, що леговані наводнені частинки характеризуються меншим модулем Юнга, ніж гідрид цирконію, а отже накопиченої при їх пресуванні пружної енергії недостатньо, щоб вносити значний негативний внесок в об'ємні ефекти системи.

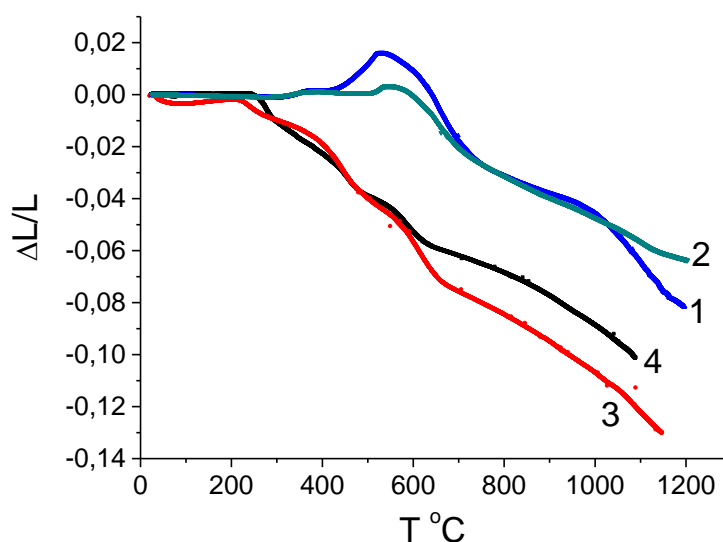


Рис. 4.29. Дилатометричні криві, що порівняльно демонструють об'ємні ефекти під час першого нагрівання порошкових сумішей $\text{ZrH}_2+\text{TiH}_2+\text{Nb}$ (1 і 2) та другого нагрівання легованих порошків $(\text{Zr-Ti-Nb})\text{H}_x$ (3, 4). Склад зразків відповідає сплавам 59Zr-19Ti-22Nb (1, 3) і 35Zr-39,5Ti-25,5Nb (2, 4).

Активне ущільнення зразків за другого спікання (Рис. 4.29) пояснюється тим, що, на відміну від першого нагріву, уся система частинок поводить себе як єдине ціле, зберігаючи інтегральність та рівномірно усаджуючись по всьому об'єму зразка під час десорбції водню. За нагрівання вище кінця десорбції водню активуються дифузійно-контрольовані процеси спікання із відносно незначним вкладом процесів хімічної гомогенізації. Зниження градієнту концентрацій у матеріалі на другій стадії прискорює досягнення повної хімічної однорідності навіть під час використання вихідних великих частинок ніобію. Також через приблизно однакові дифузійні потоки між попередньолегованими частинками значною мірою мінімізується внесок ефекту Френкеля. Усі ці фактори сприяють формуванню повної однорідності матеріалу та досягненню суттєво зниженого об'ємного вмісту пор, що продемонстровано мікроструктурою після другої стадії синтезу (рис. 4.26 в, г).

Для оцінки механічних властивостей було виміряно твердість за Віккерсом цих сплавів (рис. 4.30). Результати показали, що сплави, виготовлені методом двостадійного синтезу з використанням на другій стадії легованих порошків, мають значно вищі значення твердості, ніж ті, що виготовлені з сумішей гідридів та ніобію, збільшивши ці показники практично вдвічі. Такий результат можна пояснити саме суттєвим зниженням пористості при двостадійному підході виготовлення сплавів.

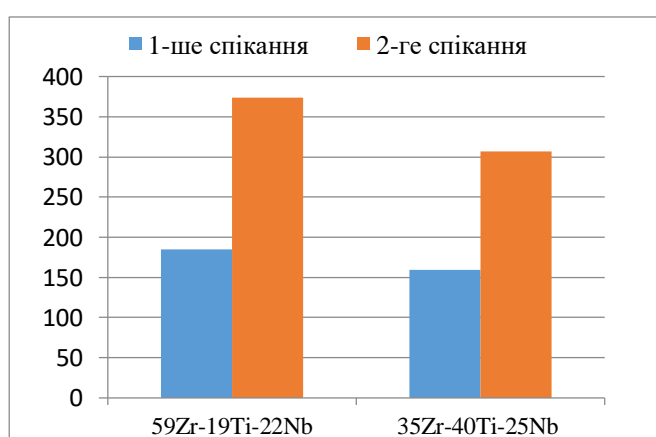


Рис. 4.30. Порівняння твердості за Віккерсом сплавів, отриманих одностадійним та двостадійним синтезом.

4.5. Висновки до розділу

Використання сумішей частинок ZrH_2+TiH_2+Nb дає змогу синтезувати високолеговані сплави системи $Zr-Ti-Nb$ з однорідною β ОЦК структурою, проте синтезовані матеріали цієї системи характеризуються значним об'ємним вмістом пор.

Встановлено фізичні причини і механізми формування підвищеної пористості в процесі синтезу, якими є різниця об'ємних змін наводнених і ненаводнених порошкових компонентів системи під час десорбції водню, що порушує щільність спресованої системи частинок, створюючи пустоти між ними; а також ефект Френкеля при високотемпературному розвитку взаємної дифузії.

Введення усіх компонентів у систему в вигляді тільки наводнених частинок завдяки подібності об'ємних ефектів, що супроводжують фазові перетворення при десорбції водню, забезпечує збереження на цій стадії інтегральності системи, а використання лігатур $Zr-Nb$ та $Ti-Nb$ зменшує прояв ефекту Френкеля, обидва фактори забезпечують зниження об'ємного вмісту пор у синтезованих сплавах.

Під час синтезу сплавів, що містять елементи з недостатньою дифузійною рухливістю, формування однорідних станів з низьким об'ємним вмістом пор забезпечує двостадійний синтез з використанням водневого впливу на матеріал.

Зміна параметрів гідридного підходу забезпечує контроль об'ємного вмісту пор у синтезованих цирконієвих сплавах, що дає змогу регулювати показники їхньої міцності та пластичності.

РОЗДІЛ 5

ВПЛИВ ДЕФОРМАЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ НА ЕВОЛЮЦІЮ МІКРОСТРУКТУРИ ЦИРКОНІЄВИХ СПЛАВІВ

Відомо, що на завершальних етапах синтезу заліковування пор поступово гальмується і згодом припиняється, оскільки розпочинаються конкурентні процеси коалесценції пор без зменшення їх загального об'єму. Цей процес добре описаний механізмом Сльозова [141, 142] наведеному розділі 1. За цим механізмом потік вакансій від системи пор до вакансійних стоків у певний момент спрямовується від дрібних до великих пор у межах одного зерна, тим самим великі пори ростуть шляхом зникнення дрібних. У зв'язку з цим, щоб активувати процеси заліковування пор, потрібно збільшити густину структурних елементів та дефектів кристалічної ґратки, які є стоками для вакансій (границі зерен, дислокації), та спрямувати рух вакансій до цих стоків.

Добре відомо, що застосування деформаційних процесів є ефективним способом для відповідної модифікації структури матеріалів й покращення комплексу їхніх фізико-механічних властивостей. Це повною мірою справедливо і для сплавів різного класу, синтезованих за використаним підходом. Отже, одним зі шляхів розв'язання проблеми високої пористості та підвищення механічних характеристик синтезованих сплавів Zr-Ti-Nb може бути їх додаткова деформаційна обробка за кімнатних та підвищених температур. У цьому розділі досліджено потенціал впливу додаткового гарячого та холодного деформування на еволюцію мікроструктури та зміну комплексу властивостей синтезованих сплавів.

5.1. Холодна деформація методом прокатування

Холодна деформація сплавів, отриманих за допомогою порошкових підходів, як правило, дуже обмежено використовується через схильність таких матеріалів до передчасного крихкого руйнування за наявності залишкових пор, негативна роль яких особливо проявляється при досить низьких температурах. Проте щоб відповісти на

питання, чи має цей метод певні перспективи для досягнення бажаних характеристик сплавів системи Zr-Ti-Nb, у цій роботі досліджено вплив холодної деформації на синтезований сплав 59Zr-19Ti-22Nb. У працях [202, 203] показано, що у цьому сплаві, виготовленому методом лиття за відсутності пор може бути досягнуто значних значень деформації вже за кімнатної температури. Проте, як показали дослідження, холодне деформування методом прокатування за кімнатної температури сплаву 59Zr-19Ti-22Nb, виготовленого за порошковим підходом, що містить близько 6% пор, має досить обмежені можливості. У такому матеріалі при зменшенні площі поперечного перерізу зразків на 6-10% відбувається зародження поверхневих тріщин, а при досягненні ступенів деформації близько 18-24% швидке розповсюдження тріщин призводить до руйнування матеріалу. З порівняння мікроструктур сплаву (рис. 5.1) до обробки та після неї видно, що при такій обробці з'являються певні ознаки деформації зерен з деяким зменшенням об'ємного вмісту пор (до 4-5%) та їхніх розмірів (30-100 мкм для синтезованого сплаву, 20-50 мкм для матеріалу після деформації).

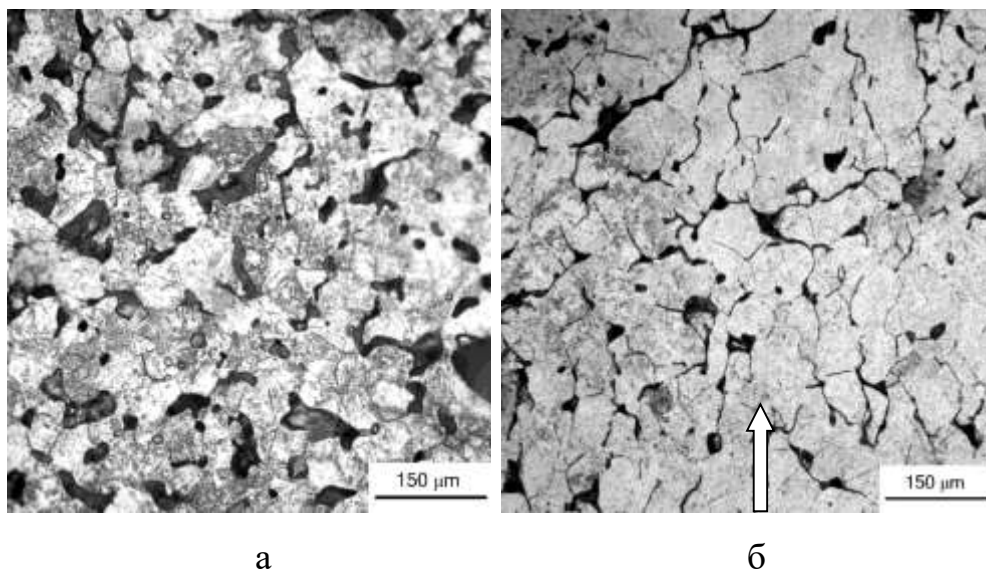


Рис. 5.1. Мікроструктура сплаву 59Zr-19Ti-22Nb до (а) та після холодного прокатування (б), напрямок прокатування позначено стрілкою на (б).

З фактографічних зображень (рис. 5.2) видно, що навіть такі відносно малі ступені деформації спричиняють розвиток крихкого руйнування матеріалу. Слід

зазначити, що руйнування відбувається по поверхнях з максимальною концентрацією пор, тому значна кількість пустот, наявних на фрактографічних поверхнях, не адекватно відображає середню пористість за об'ємом зразка. Загалом з аналізу морфології пор на поверхні руйнування (Рис. 5.2) можна помітити, що під час деформації анігіляції пор не відбувається, а їх підвищена концентрація в певному місці є джерелом руйнування матеріалу зі швидким розповсюдженням магістральних тріщин від цього місця.

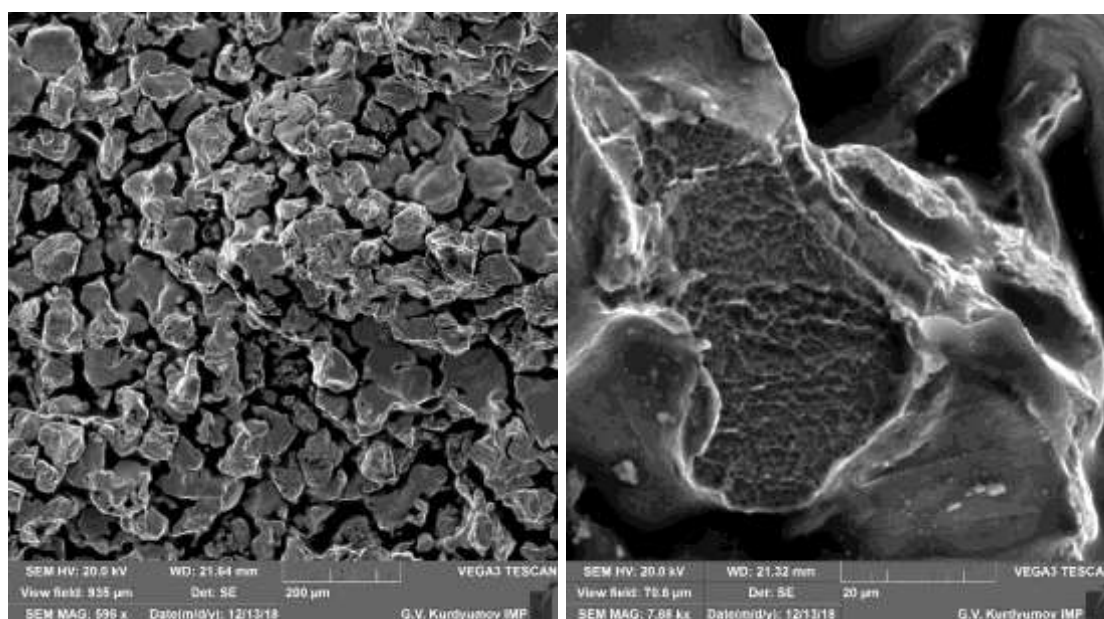


Рис. 5.2. Фрактографічна поверхня сплаву 59Zr-19Ti-22Nb, деформованого холодною прокаткою.

Можливою причиною різниці деформаційної поведінки за холодної прокатки сплавів, виготовлених литим та порошковим способом, є дещо збільшений вміст домішок (наприклад кисень, азот) у порошкових матеріалах, що є бар'єрами для ковзання дислокацій. Іншим чинником є пори, які є ефективними концентраторами напружень та призводять до передчасного утворення тріщин і руйнування матеріалу. Оскільки цей сплав, виготовлений методом литва, може бути значно деформованим за кімнатної температури [202, 203], припускаємо, що в нашому випадку причиною руйнування є насамперед висока пористість (близько 6%) та неправильна (далека від сферичної) форма пор, що зумовлює критичну концентрацію напружень при деформації.

Цілком очевидно, що вищеназвані величини деформації недостатні для досягнення певних позитивних змін у структурних станах синтезованих сплавів. З метою перевірити, чи можливий кращий ефект холодного прокатування для цього сплаву за умови його нижчої пористості та під часм створення більш сферичної морфології пор на наступному етапі деформували сплав, при виготовленні якого замість частинок ніобію використано наводнену лігатуру Ti-Nb, що знизило об'ємну частку пор до 3%, водночас пори мали форму, наближенішу до сферичної. Встановлено, що цей матеріал розтріскується при досягненні ~11% деформації, а руйнується – при ~18%, що практично не відрізняється від сплаву, для синтезу якого було використано металічний ніобій.

Як видно з аналізу деформованої мікроструктури (рис. 5.3), у сплаві, синтезованому з використанням наводненої лігатури, зменшилася об'ємна доля пор приблизно до 1%, форма пор при цьому змінюється на більш витягнуту, крім того, спостерігається певна тенденція до витягування зерен в напрямку прокатки, хоча без помітного зменшення їхніх розмірів.

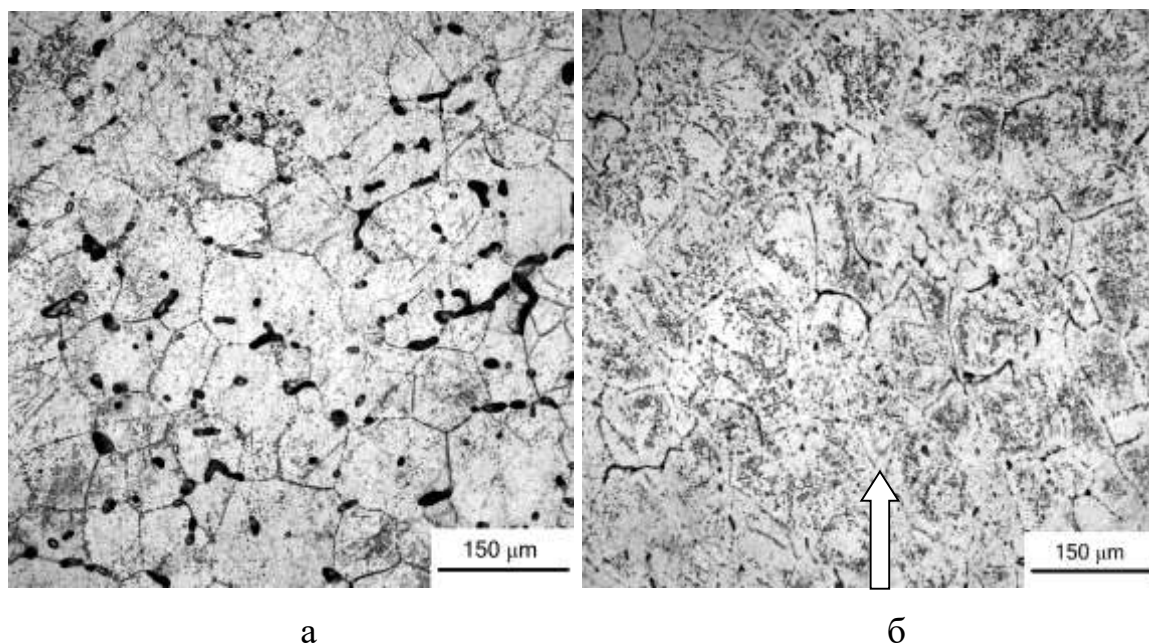


Рис. 5.3. Мікроструктура сплаву 59Zr-19Ti-22Nb, отриманого з використанням лігатури Ti-Nb, до холодної прокатки (а) та після неї (б). Стрілкою показаний напрямок прокатування (б).

На рис. 5.4 показано фрактографічні поверхні, що утворилися під час деформування. З них видно, що руйнування матеріалу відбувається переважно сколом по границях зерен з незначними слідами в'язкого руйнування.

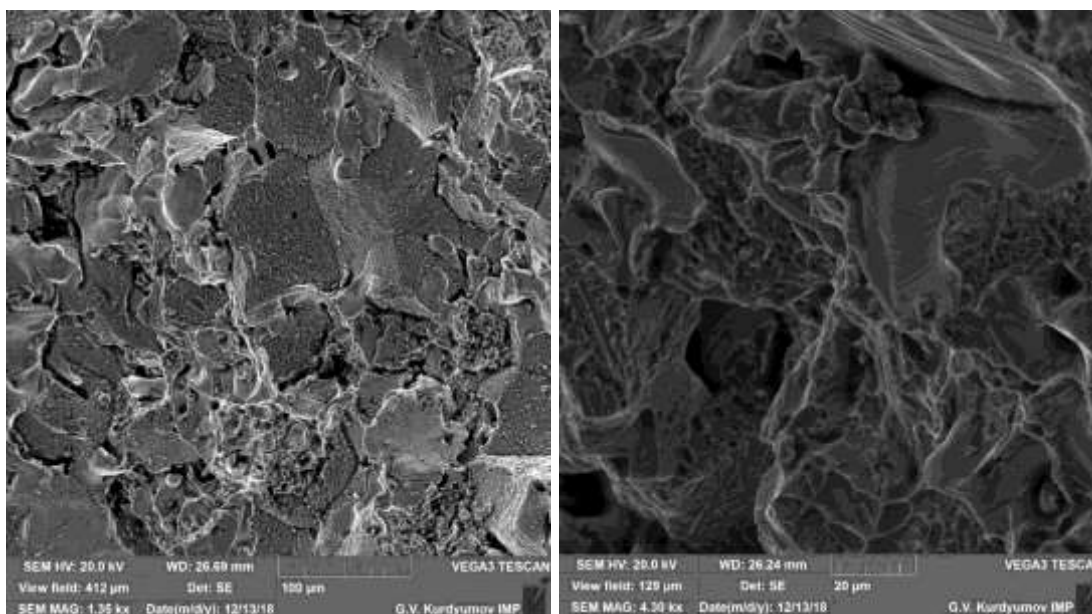


Рис. 5.4. Поверхні зламу деформованого сплаву 59Zr-19Ti-22Nb, отриманого з використанням лігатури Ti-Nb.

Вищенаведені результати свідчать, що методи холодної прокатки досить обмежено впливають на мікроструктуру синтезованого сплаву 59Zr-19Ti-22Nb не залежно від морфології та об'ємного вмісту пор у ньому.

5.2. Обробка методом кручення під високим тиском

Відомо, що методи інтенсивної пластичної деформації, зокрема кручення під високим тиском (КВТ), перспективні для модифікації мікроструктури металевих матеріалів, і, відповідно, їхніх фізичних та механічних властивостей [160, 204]. Деформування методом КВТ відбувається за кімнатної температури, хоча інтенсивна передача енергії в структуру матеріалу призводить до незначного його розігріву (приблизно до 50 °С). Для визначення потенціалу впливу цього методу на мікроструктуру і характеристики синтезованих сплавів системи Zr-Ti-Nb у співпраці з групою проф. Бейгельзімера Я.Ю. (ДонФТІ ім. Галкіна НАН України) проведено

відповідне дослідження на прикладі сплаву складу 59Zr-19Ti-22Nb. Рентгенографічні дослідження сплаву 59Zr-19Ti-22Nb після синтезу та наступного КВТ, здійсненого за тиску 5 ГПа та 10 обертів, подано на рис. 5.5. Як уже було сказано раніше, цей сплав у синтезованому стані має однофазний β ОЦК стан. Водночас несиметричність дифракційних рентгенівських піків може свідчити про певні концентраційні неоднорідності, які зберігаються в синтезованому матеріалі. Після КВТ фазовий стан загалом не змінюється, утворення нових фаз не зафіксоване, проте після КВТ піки β фази стають симетричними, що свідчить про досягнення повної однорідності β твердого розчину, а збільшення ширини піків може бути наслідком значного подрібнення зерна.

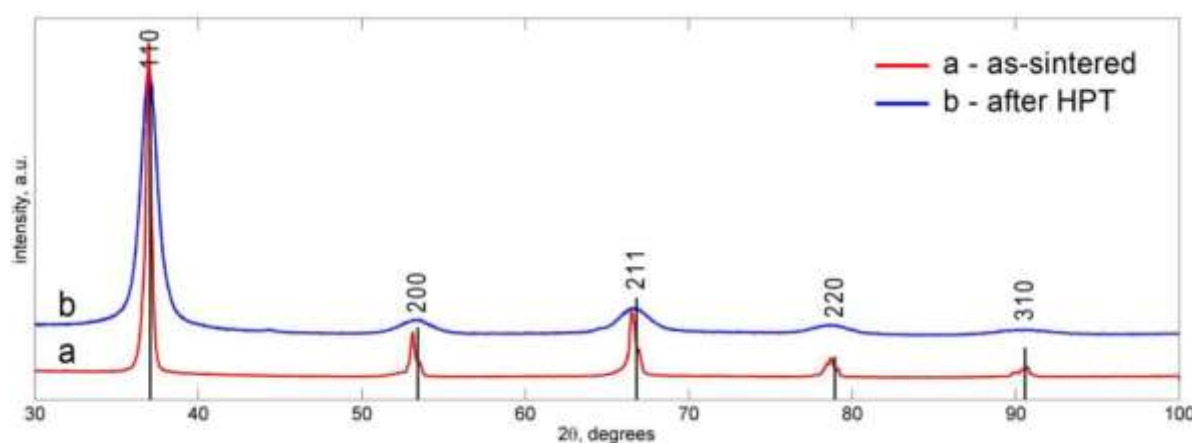


Рис. 5.5. Рентгенограми сплаву 59Zr-19Ti-22Nb після спікання та КВТ.

Варто зазначити, що після КВТ у сплаві 59Zr-19Ti-22Nb не спостерігається утворення ω -фази, як це відбувається для даного сплаву в умовах деформації волочінням [10, 202]. Це позитивний фактор, оскільки крихка ω -фаза має високий модуль Юнга [205], і її поява, потенційно, може суттєво погіршити комплекс механічних характеристик двофазного $\beta+\omega$ стану, знизивши пластичні характеристики та підвищивши модуль Юнга.

На рис.5.6 показано мікроструктуру сплаву після КВТ. Зауважте, під дією великих значень деформації при КВТ відбувається суттєве подрібнення зерна: від розмірів порядку 100 мкм для синтезованого матеріалу до приблизно 50 нм. Зерна мають витягнуту форму в напрямку зсуву, що вказує на інтенсивну течію металу.

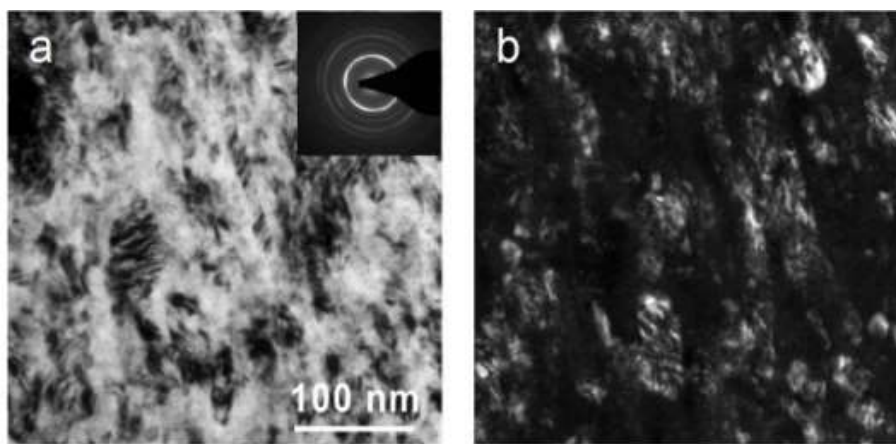


Рис. 5.6. Мікроструктура сплаву 59Zr-19Ti-22Nb, обробленого методом КВТ.

На рис. 5.7 показано мікроструктуру сплаву після КВТ, отриману за допомогою HAADF STEM (сканувальної трансмісійної електронної мікроскопії з темним полем в електронах, що розсіяні на великі кути). Як видно з рисунка, високі ступні деформації призводять до значного зменшення об'єму пор у сплаві: до значень, менших за 0,02%. Форма пор змінюється від рівновісної до витягнутої; окремі пори, які ще лишилися, мають довжину до 1 мкм, а поперечний переріз – приблизно 50-100 нм. Також рентгеноструктурні (рис. 5.5) дослідження та карти розподілу елементів (рис. 5.7) показали, що цей метод дозволяє усунути деяку концентраційну неоднорідність матеріалу, що могла залишитися після синтезу. Цей результат обумовлений інтенсивним масоперенесенням під час КВТ і викликаний вихровим рухом неоднорідних матеріалів при простому зсуві під тиском [206-209].

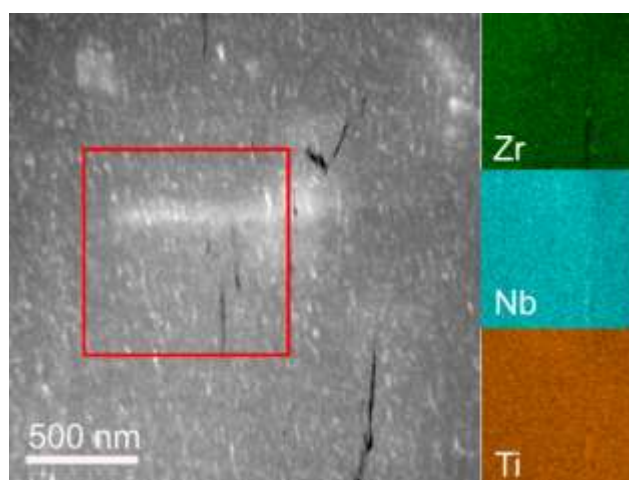


Рис. 5.7. Мікроструктура та карти розподілу елементів в сплаві 59Zr-19Ti-22Nb після КВТ.

Для оцінки зміни механічних властивостей матеріалу під впливом КВТ було виміряно твердість сплаву за Віккерсом до деформаційної обробки та після неї. Твердість інтенсивно деформованого сплаву зросла приблизно вдвічі (з 170-180 HV до 350-370 HV). Можна помітити (рис. 5.8), що твердість матеріалу практично не залежить від відстані від осі обертання (за виключенням центральної частини зразків). Такий результат пояснюється створенням високої дефектності (нагартування) кристалічної структури β твердого розчину під час КВТ, що дозволяє значно підняти характеристики міцності без створення двофазних станів. Відомо, що еквівалентна деформація за КВТ зростає зі збільшенням відстані від осі деформації, тому логічно було очікувати росту твердості при збільшенні відстані, але, очевидно, потенціал росту твердості внаслідок нагартування дещо обмежений.

Отже, можна зазначити, що використання методу КВТ для синтезованих сплавів системи Zr-Ti-Nb забезпечує ефективне зниження залишкової пористості, досягнення кращої хімічної однорідності однофазного β твердого розчину, подрібнення структури зі створенням нагартованих наностанів, що, в результаті, забезпечує суттєвий ріст твердості і, потенційно, показників міцності.

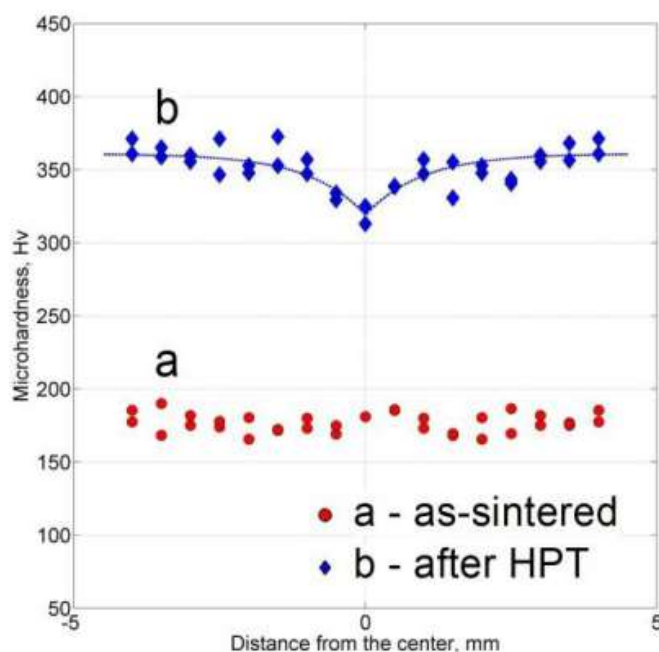
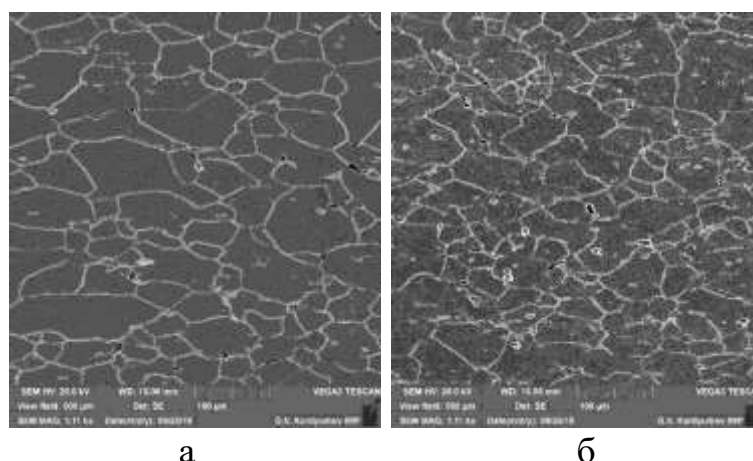


Рис. 5.8. Вплив КВТ на підвищення твердості за Віккерсом дослідженого матеріалу.

5.3. Гаряче деформування матеріалу

Альтернативним методом впливу на матеріал є гаряче деформування: матеріал піддається одночасному впливу механічних напружень та високої температури з інтенсивною течією металу та збільшенням дефектності його кристалічної структури, що спричиняє розвиток рекристалізаційних процесів зі зменшенням розмірів зерна та відповідним збільшенням густини границь зерен. Оскільки границі зерен – стоки для вакансій, то створення таких деформованих та рекристалізованих структурних станів активує процеси заліковування пор, сприяючи досягненню малопористих або практично безпористих структур. Раніше в роботі [74] було оброблено гарячою прокаткою сплав 59Zr-19Ti-22Nb, виготовлений з наводнених порошкових сумішей. Результати тих досліджень показали, що синтезовані сплави системи Zr-Ti-Nb досить добре піддаються гарячій деформації, що дозволило значно підвищити показники міцності та, одночасно, пластичності. У поточній роботі було вирішено дослідити вплив іншого методу деформування при високих температурах сплавів системи Zr-Ti-Nb, зокрема, гарячого пресування на прикладі композицій 59Zr-19Ti-22Nb, 35Zr-39,5Ti-25,5Nb, 39Zr-36,1Ti-24,9Nb та 47,8Zr-32,7Ti-19,5Nb.

Для цих сплавів за один цикл нагрівання до 900 °C з навантаженням досягнуто значень деформації порядку 55-65%. З рис. 5.9 видно, що вже при ступенях деформації близько 30% пористість суттєво знижується, у мікроструктурі помітні окремі, значно деформовані зерна та з'являються ознаки процесів рекристалізації. Так, поряд з відносно великими зернами (порядку 100-140 мкм), які утворилися в процесі синтезу сплавів, присутні менші зерна (40-50 мкм), утворені внаслідок рекристалізації. Крім того, було зафіксовано, що, крім зменшення об'ємної частки пор (до 2%), зменшується також їхній розмір (до 10-20 мкм).

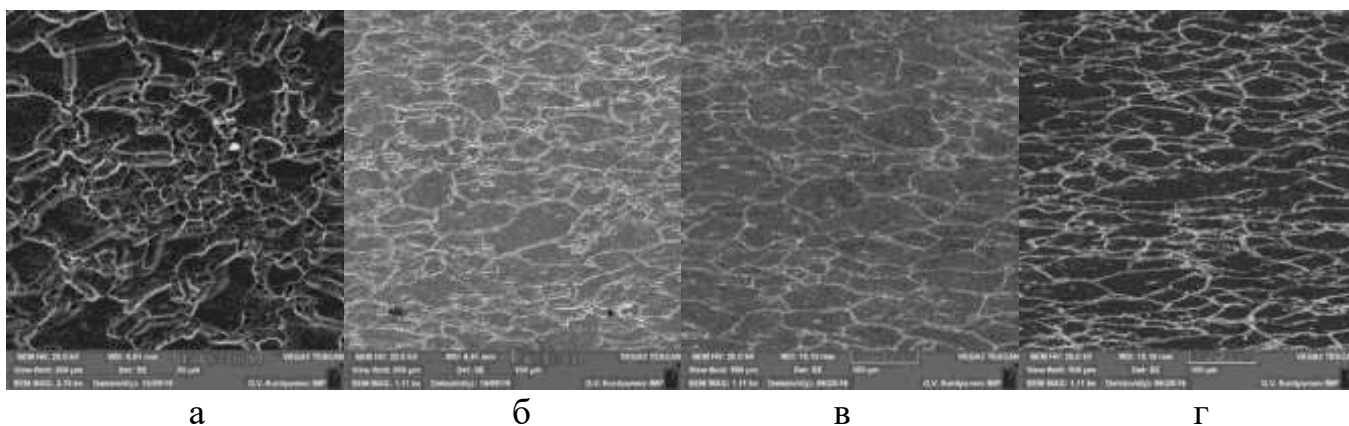


а

б

Рис. 5.9. Мікроструктури сплавів 59Zr-19Ti-22Nb (а), 35Zr-39,5Ti-25,5Nb (б) після гарячого пресування (ступінь деформації 30% при 900 °С).

За досягнення ступенів деформації 40-55% (рис. 5.10) об'ємна частка пор у структурах зменшується до 1-1,5%. Також, як можна бачити, кількість рекристалізованих зерен збільшується у порівнянні зі ступенями деформації до 30% (Рис. 5.9). Варто зазначити, що протікання деформаційних процесів залежить від хімічного складу сплавів, тому кількість залишкових пор та відносне число рекристалізованих зерен у досліджених сплавах є дещо різним.



а

б

в

г

Рис. 5.10. Мікроструктури гарячепресованих (900 °С) матеріалів після ступенів деформації 40-55%: 59Zr-19Ti-22Nb (а), 35Zr-39,5Ti-25,5Nb (б), 39Zr-36,1Ti-24,9Nb (в), 47,8Zr-32,7Ti-19,5Nb (г).

При досягненні ступенів деформації сплавів близько 60% (рис. 5.11) спостерігається практично безпориста рекристалізована структура, яка є анізотропною внаслідок витягнутої форми зерен.

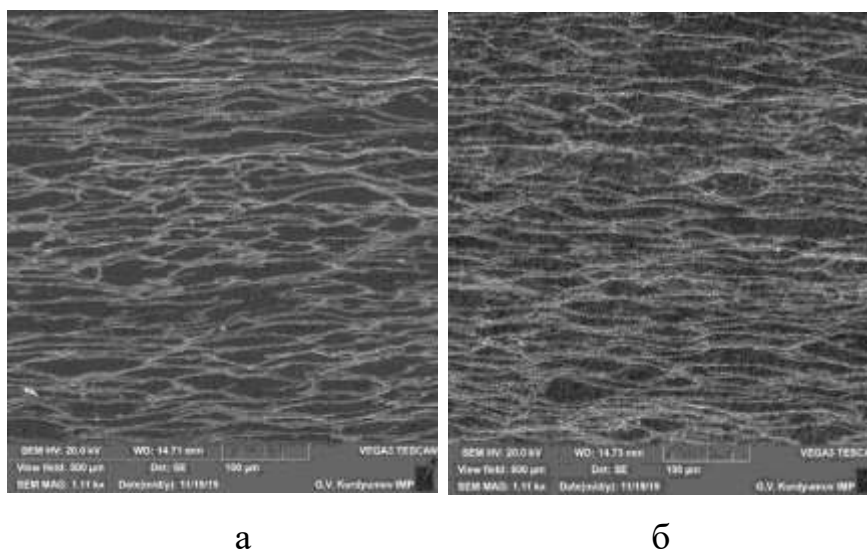


Рис. 5.11. Мікроструктура гарячепресованих сплавів 59Zr-19Ti-22Nb (а), 35Zr-39,5Ti-25,5Nb (б) після ступенів деформації 60%.

Рентгеноструктурний аналіз, проведений на прикладі сплаву 39Zr-36,1Ti-24,9Nb, показав, що фазовий склад матеріалу після деформації не змінюється, тобто зберігається однофазна β ОЦК структура (рис. 5.12), що є позитивним чинником, враховуючи необхідність створення такого фазового стану для зниження модуля Юнга матеріалів медичного використання.

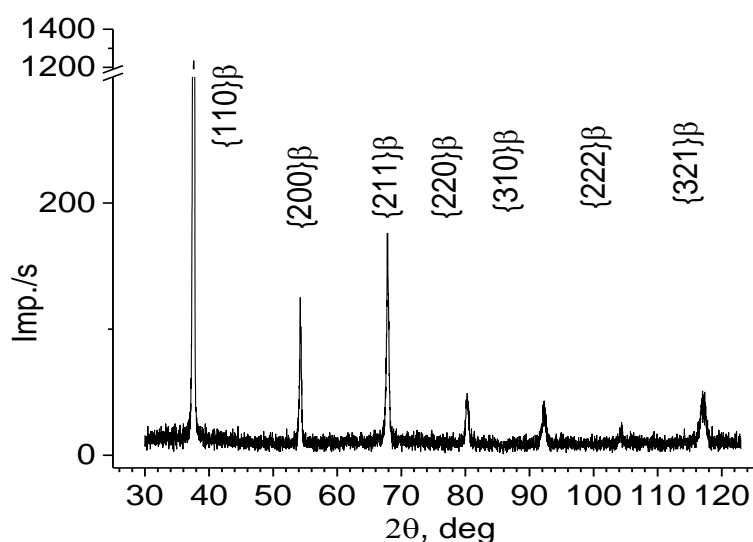


Рис. 5.12. Типова рентгенограма гарячедеформованого сплаву 39Zr-36,1Ti-24,9Nb.

Проте слід зауважити, що залежно від хімічного складу деформованих сплавів помітна значна різниця у сформованих деформацією текстурних станах (рис. 5.13), що впливає з аналізу полюсних фігур. Встановлення причин і механізмів появи різних текстурних станів у цих сплавах вимагає детального додаткового дослідження, яке не входило до рамок даної роботи.

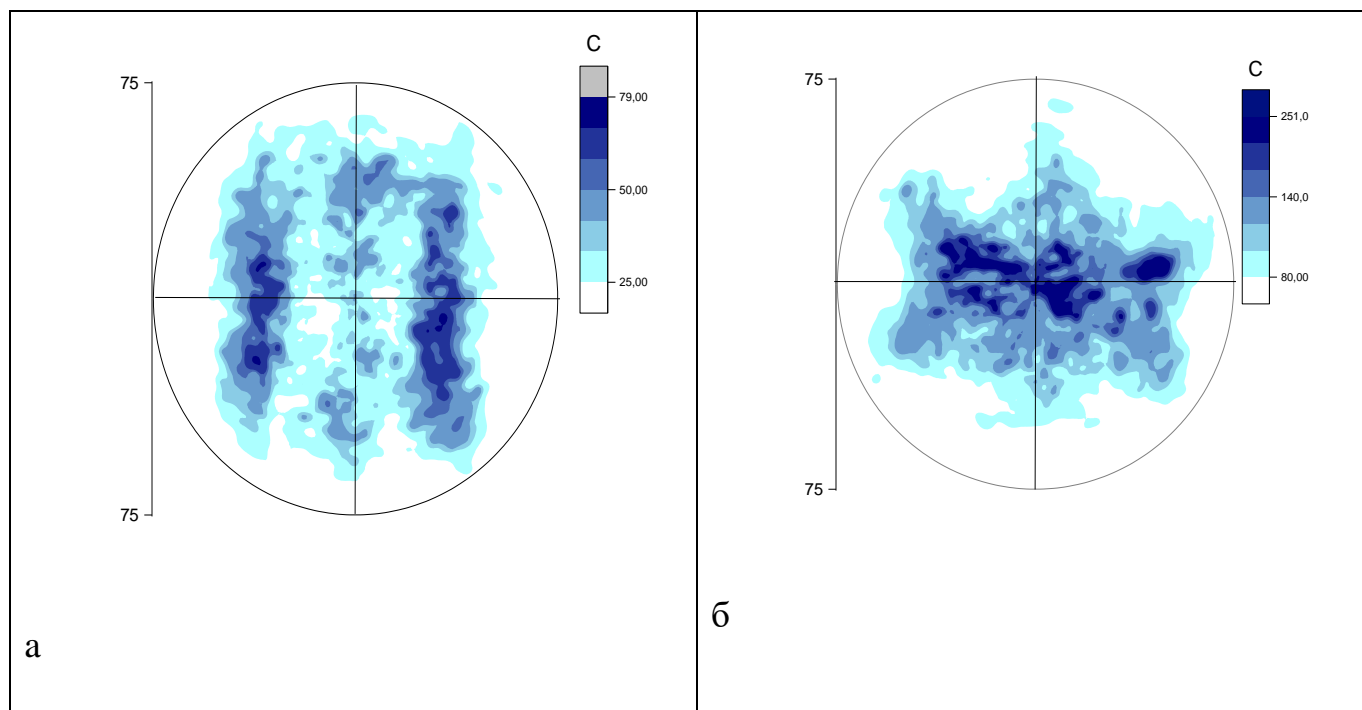


Рис. 5.13. Полюсні фігури сплавів 59Zr-19Ti-22Nb (а) та 39Zr-36,1Ti-24,9Nb (б) після гарячого пресування.

Для оцінки впливу мікроструктурних змін, отриманих під дією гарячого пресування, на механічні характеристики сплавів системи Zr-Ti-Nb, було виміряно їхню твердість та модуль Юнга. Зважаючи на різницю форми й розмірів зразків, необхідних для проведення різних типів механічних випробувань, щоб виміряти твердість, досліджували матеріали, гарячепресовані зі значенням деформації до 60%, а для вимірювання модуля Юнга – 40-45%. Результати наведено в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1. Вплив гарячого деформування на зміни твердості та модуля Юнга досліджених композицій.

Склад сплаву	Розрахунк. модуль Юнга [77], ГПа	Синтезований стан		Гарячедеформований стан	
		Модуль Юнга, ГПа	Твердість HV	Модуль Юнга, ГПа (деформ. 40-45%)	Твердість HV (деформ. 60%)
59Zr-19Ti-22Nb	49	56,3	185	71,3	298
35Zr-39,5Ti- 25,5Nb	33	55,0	159	62,6	291
39Zr-36,1Ti- 24,9Nb	43	58,7	215,1	-	287,6
48Zr-33Ti-19Nb	65	64,0	198,4	-	283,9

Як видно з таблиці 5.1, отримання практично безпористого стану після гарячого пресування зі значеннями деформації до 60% призводить до підвищення твердості усіх досліджених сплавів системи Zr-Ti-Nb. Варто зазначити, що після деформації досить суттєво зменшується різниця в показниках твердості цих сплавів. Це можна пояснити тим, що синтезовані сплави характеризуються різними значеннями пористості, тому їхня твердість залежить від двох факторів – об'ємного вмісту пор та хімічного складу β ОЦК фази, тоді як у деформованих практично безпористих станах вплив першого фактору нівелюється.

Враховуючи, що показник модуля Юнга є надзвичайно важливою характеристикою для сплавів медичного призначення, щоб визначити вплив гарячого пресування на зміну модуля Юнга, було виміряно його значення для сплавів 59Zr-19Ti-22Nb і 35Zr-39,5Ti-25,5Nb у синтезованому та деформованому станах. У синтезованому стані обидва вищезазначені склади мають досить низькі значення

модуля Юнга (55-56 ГПа, таблиця 5.1), які, проте, є дещо вищими від теоретично обрахованих. Інші досліджені склади синтезованих сплавів мають незначно вищі значення модуля Юнга (59-64 ГПа). Як і очікувалося, деформаційна обробка призводить до зростання модуля Юнга: він досягає 63-71 ГПа для безпористих станів (Таблиця 5.1). У роботі [210] цей ефект пояснюють тим, що модуль Юнга лінійно залежить від пористості матеріалу, тому зменшення об'ємної частки пор спричиняє суттєве підвищення модуля пружності (рис. 5.14).

Отже, гаряча деформація є ефективним методом модифікації мікроструктури синтезованих сплавів системи цирконій-титан-ніобій, що помітно впливає на зміну комплексу їхніх механічних характеристик.

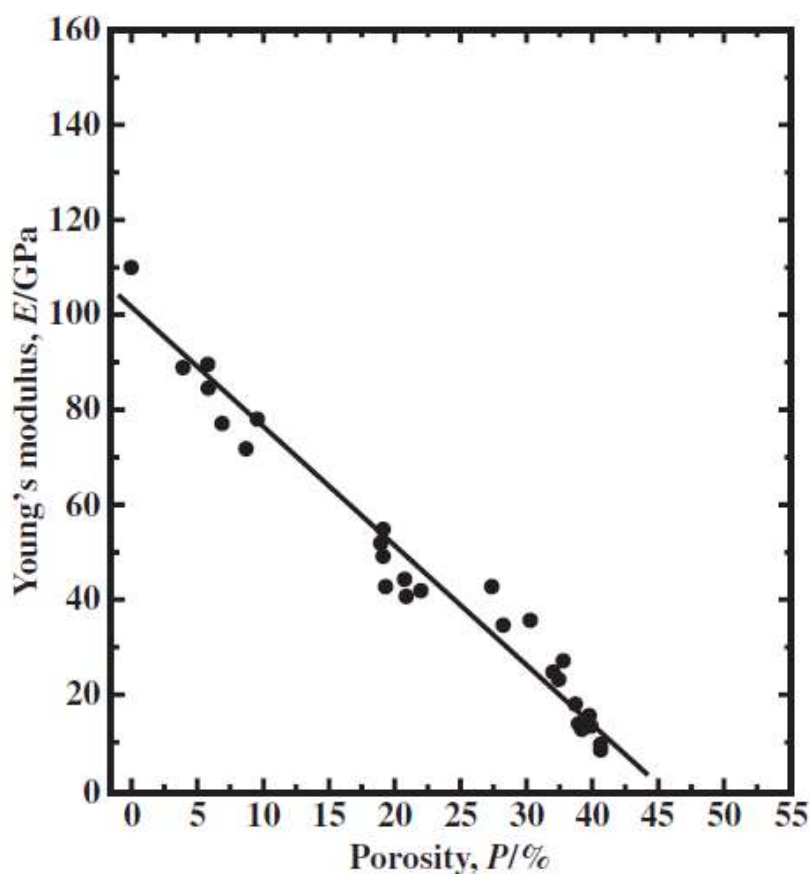


Рис. 5.14. Залежність модуля Юнга від пористості титанових сплавів [210].

5.4. Особливості деформування сплавів Zr-1,2Sn-1Nb-0,4Fe та Zr-1,2Bi-1Nb-0,4Fe в умовах реалізації дифузійного та дислокаційного механізмів деформації

Вибір матеріалів для дослідження в рамках цього підрозділу ґрунтувався на тому, що низьколеговані сплави на основі цирконію системи Zr-Nb-Sn-Fe використовуються в конструкційних елементах ядерних реакторів для виготовлення ТВЕЛів, оскільки сплави цієї системи легування мають міцність, вищу за міцність сплаву Zr-1Nb (який широко застосовують для цієї мети), а також кращий опір до високотемпературної повзучості в умовах експлуатації та малий переріз захоплення теплових нейтронів [173174175]. Було досліджено два сплави: Zr-1,2Sn-1Nb-0,4Fe та Zr-1,2Bi-1Nb-0,4Fe, які відрізнялися наявністю в своєму складі олова, що стабілізує α фазу цирконію, або вісмуту, який є нейтральним елементом, що зміцнює цирконій, водночас інші елементи (залізо та ніобій) стабілізують β -фазу цирконію.

Враховуючи, що ці сплави передбачають тривалу експлуатацію в реакторах в умовах навантаження при високих температурах, необхідно було встановити закономірності опору їх повзучості та поведінку при розвитку дифузійного механізму деформації. Крім того, для визначення особливостей їх деформування за дислокаційним механізмом, було досліджено вплив на їхню мікроструктуру гарячого кування.

На рис. 5.15 показана мікроструктура сплаву Zr-1,2Sn-1Nb-0,4Fe, отриманого синтезом з багатокомпонентних порошкових систем за температури 1250 °C. Мікроструктура є двофазною $\alpha+\beta$, де світлі зони відповідають пластинам α фази, а темні – шарам β між ними. Вона характерна для сплавів на основі цирконію відповідного складу, отриманих за традиційними технологіями лиття. Певна неоднорідність мікроструктури помітна на рис. 5.15б, де в деяких об'ємах матеріалу можна зауважити досить хаотичний розподіл складових α - і β -фаз.

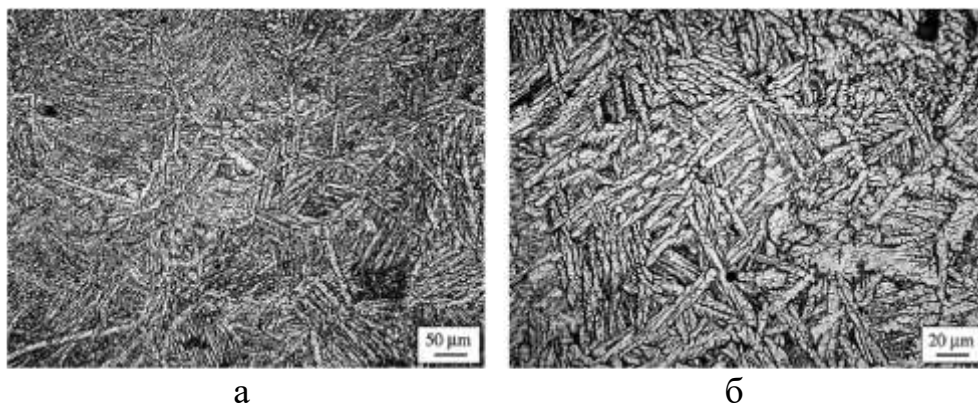


Рис. 5.15. Мікроструктура сплаву $\text{Zr-1,2Sn-1Nb-0,4Fe}$, синтезованого при $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 4 год.

Вимірювання густини методом гідростатичного зважування показало, що пористість цього сплаву була досить високою ($\sim 4\%$), що збігається з результатами аналізу мікроструктури, який показав наявність приблизно $4,5\%$ пор.

На рис. 5.16 представлено мікроструктуру сплаву $\text{Zr-1,2Bi-1Nb-0,4Fe}$. Як можна помітити, вона є подібною до мікроструктури сплаву $\text{Zr-1,2Sn-1Nb-0,4Fe}$, хоча має дещо більші розміри пластинчатих фазових складових. Товщина α -пластин у сплаві з вісмутом (Рис. 5.16 б) майже вдвічі більша, ніж у сплаві з оловом (рис. 5.15 б). За даними гідростатичного зважування та аналізу мікроструктури, об'ємний вміст пор в синтезованому сплаві $\text{Zr-1,2Bi-1Nb-0,4Fe}$ є дещо вищим, ніж у сплаві $\text{Zr-1,2Sn-1Nb-0,4Fe}$, становлячи приблизно $4,4\text{--}4,7\%$. Крім того, варто зазначити, що пори у сплаві з оловом мають форму, близьку до сферичної, тоді як у сплаві з вісмутом їхня форма більше неправильна (рис. 5.15 і рис. 5.16).

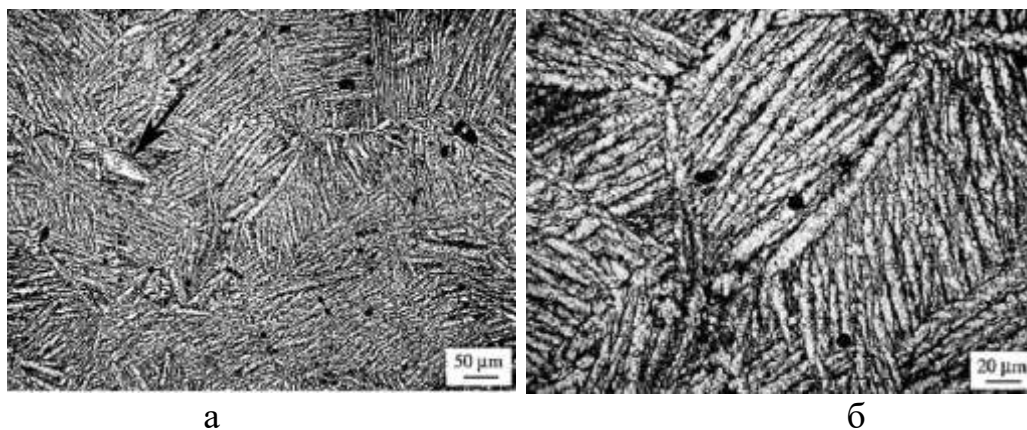


Рис. 5.16. Мікроструктура сплаву $\text{Zr-1,2Bi-1Nb-0,4Fe}$, синтезованого при $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$ протягом 4 год.

5.4.1. Структурні особливості сплавів Zr-1,2Sn-1Nb-0,4Fe та Zr-1,2Bi-1Nb-0,4Fe, гарячедеформованих методом кування

Одним з найефективніших способів зменшення пористості, модифікації структури й властивостей металів та сплавів є їх інтенсивне гаряче деформування шляхом кування. Рис. 5.17 показує структуру сплавів Zr-1Nb-1,2Sn-0,4Fe та Zr-1Nb-1,2Bi-0,4Fe після кування при температурі від 700 °C та досягненні значення деформації до ~ 70%.

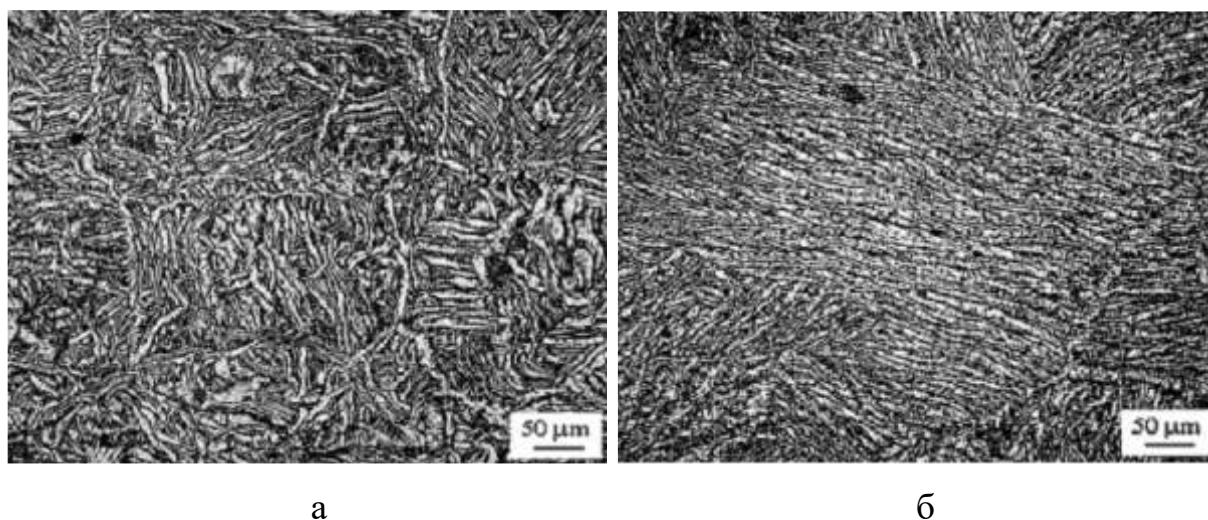


Рис. 5.17. Мікроструктура сплавів після кування за 700 °C до ~ 70% деформації: Zr-1Nb-1,2Sn-0,4Fe (а), Zr-1Nb-1,2Bi-0,4Fe (б).

Кування дозволило зменшити пористість обох сплавів до 0,3-0,5%, хоча отримані деформацією мікроструктури суттєво відрізняються. По-перше, сплав з оловом має значно дрібнішу структуру зерен; по-друге, у його структурі фазові компоненти розподіляються хаотично, тоді як у сплаві з вісмутом вони більш упорядковані й мають меншу товщину.

Результати локального хімічного аналізу показують, що легувальні елементи розподіляються досить рівномірно по об'єму обох сплавів.

Рентгеноструктурний аналіз цих матеріалів після кування (рис. 5.18) не показав наявності інтенсивних піків β -фази в обох сплавах, хоча згідно з мікроструктурними дослідженнями кількість даної фази після кування цілком достатня. У обох сплавах

спостерігаємо розмиті дифракційні піки β -фази низької інтенсивності, хоча для сплаву Zr-1Nb-1,2Bi-0,4Fe вони проявляються чіткіше.

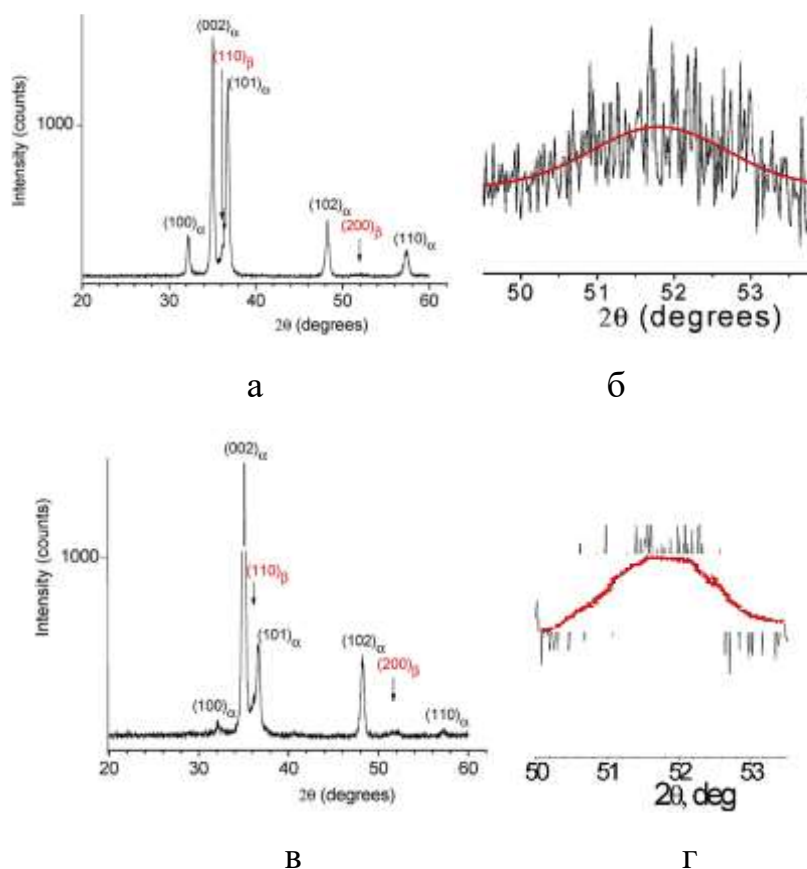


Рис. 5.18. Дифрактограми сплавів Zr-1Nb-1,2Sn-0,4Fe (а, б) та Zr-1Nb-1,2Bi-0,4Fe (в, г) після кування за 700 °С з деформацією ~70%.

Розширення піків унаслідок деформації на рентгенівських дифрактограмах може бути викликане двома основними причинами: появою залишкових мікронапружень або фрагментацією кристалітів через підвищену густину дислокацій. Залишкові мікронапруження σ_m визначають за формулою, наведеною в роботі [211]:

$$\sigma_m = \frac{E\beta}{4tg\theta}$$

де E - модуль пружності, β - повна ширина половини максимуму піку, θ - кут відбиття Вульфа-Брегга.

Друга причина розширення піків в обох сплавах після кування може бути викликана значною фрагментацією β -фази на зони когерентного розсіяння розмірами D_{CSR} [212]:

$$D_{\text{CSR}} = \frac{\lambda \text{CuK}_{\alpha 1}}{\beta \cos \theta}$$

де $\lambda \text{CuK}_{\alpha 1}$ - довжина хвилі використаних рентгенівських променів Cu.

У двофазній $\alpha + \beta$ структурі β -фаза з надзвичайно дисперсними зонами когерентного розсіювання може утворюватися під час інтенсивної деформації при куванні. Подібні, збагачені ніобієм (до 70 мас.%) виділення β -фази розмірами 90 і 200–300 нм зафіксовані у [173] для сплаву Zr-1Nb після холодної та гарячої прокатки з подальшим відпалом при 600 і 700 °C.[213]

Як показали дослідження полюсних фігур (рис. 5.19), розподіл частинок β -фази є практично рівномірним. Це підтверджують показники β -полюсів $\{200\}$ для обох зразків з оловом та вісмутом. Інтенсивні піки в центрі пояснюються корекційним коефіцієнтом для великої діафрагми (висота 5 мм, ширина 0,5 мм).

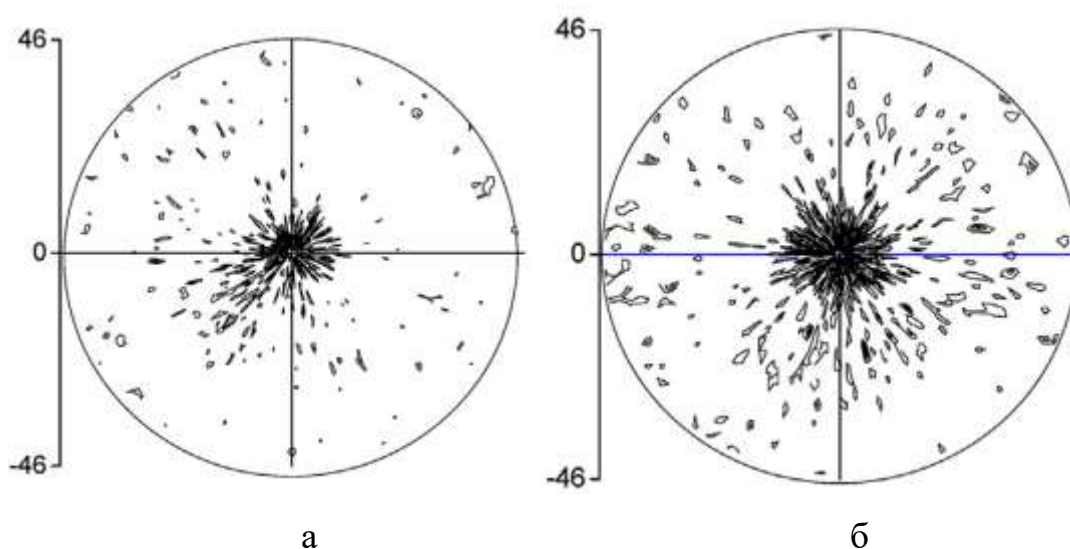


Рис. 5.19. Полюсні показники зразків $\{200\}$ β зразків Zr-1Nb-1,2Sn-0,4Fe (а) та Zr-1Nb-1,2Bi-0,4Fe (б) після гарячоїковки за 700 ° C з 70% деформацією.

Результати рентгенівських досліджень порівнювалися з даними трансмісійної електронної мікроскопії для кованих матеріалів (Рис. 5.20). У сплавi Zr-1Nb-1,2Sn-0,4Fe β фаза позначена стрілками, а блискавками – ділянки α -фази, дезорієнтовані щодо основної α -фази й обмежені з обох сторін.

Як можна бачити, у цьому сплавi пластини α -фази та β -прошарки розташовані досить хаотично (рис. 5.20 а) з чіткими границями між ними. Слід зазначити, що під

час гарячого кування сплаву з оловом у пластинах α -фази утворюються ділянки, обмежені дислокаційними скупченнями (подібні до субзерен) з орієнтацією, відмінною від орієнтації основного об'єму пластин. Про це свідчить темний контраст таких областей (рис. 5.20 а). Також, у лівому нижньому куті цієї фігури видно, що β -шари змінюють орієнтацію майже з перпендикуляра до площини фігури і обертаються на великий кут. Цей факт дозволяє зробити висновок, що значна частина дислокацій у процесі гарячого кування накопичилася в бета-фазі.

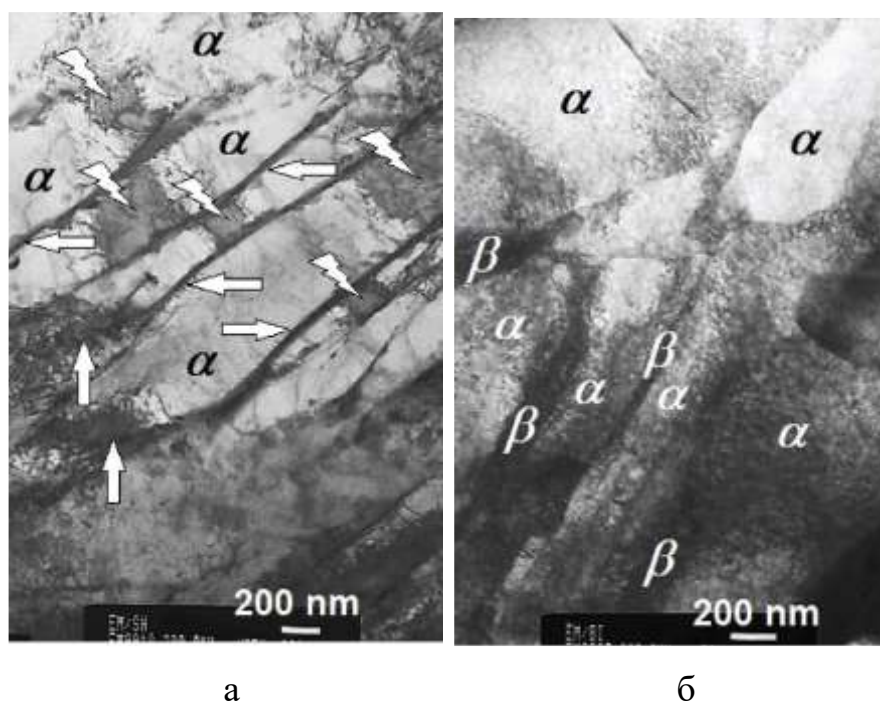


Рис. 5.20. Електронномікроскопічні зображення структури сплавів Zr-1Nb-1,2Sn-0,4Fe (а, б) та Zr-1Nb-1,2Bi-0,4Fe (в, г) після ковки за 700 °С з деформацією ~70%.

Дещо іншу картину спостерігаємо у деформованому сплаві з вісмутом. Чітких β -шарів немає (рис. 5.20 б). Нечітке розділення фаз у сплаві з вісмутом після гарячого кування в зображеннях мікроструктури, знятої за допомогою трансмісійної електронної мікроскопії, можна пояснити значними мікронапруженнями через наявність як великих атомів вісмуту, так і нерозчинених мікрочастинок вісмуту. Отже, можна зробити висновок, що збільшення ширини піків β -фази на рентгенограмах у цьому сплаві здебільшого зумовлене мікронапруженнями, які виникають у β -фазі під час гарячого кування.

5.4.2. Деформаційна поведінка сплавів Zr-1,2Sn-1Nb-0,4Fe та Zr-1,2Bi-1Nb-0,4Fe при високотемпературній повзучості

Для встановлення поведінки вказаних сплавів в умовах, близьких до реалізації дифузійного механізму деформації, ці випробування проводилися за температури 850 °С при стиску під дією навантаження 25 МПа. Такі умови деформації не є в чистому вигляді умовами дифузійної повзучості, оскільки квадрат поперечного перерізу зразків поступово збільшувався приблизно у 2 рази під дією деформації 0,65-0,75. Результати, усереднені за трьома зразками кожного сплаву, наведені на рис. 5.21.

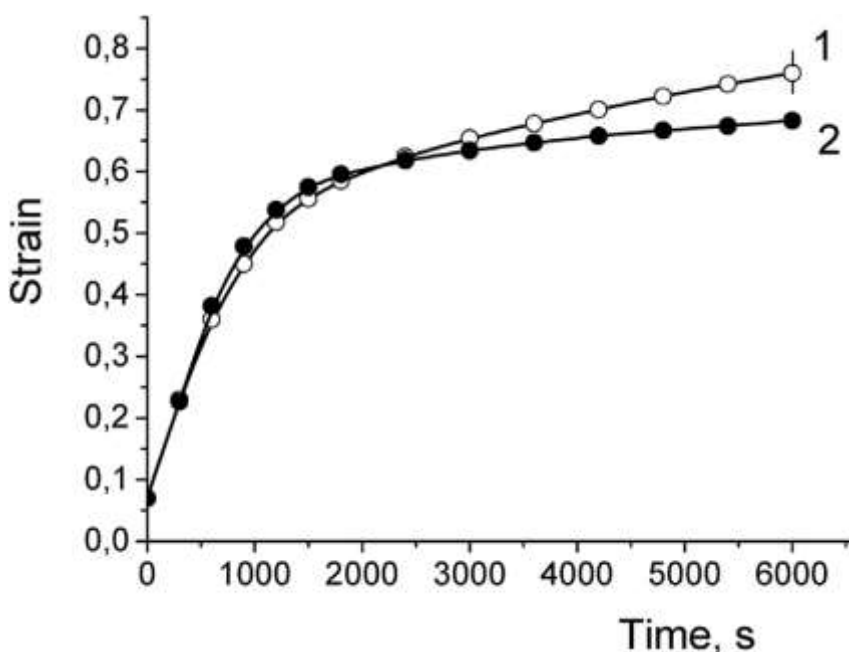


Рис. 5.21. Криві деформації при стиску сплавів Zr-1Nb-1,2Sn-0,4Fe (1) та Zr-1Nb-1,2Bi-0,4Fe (2) за температури 850 °С та тиску 25 МПа.

Як видно, сплав Zr-1Nb-1,2Sn-0,4Fe спочатку мав дещо нижчу деформацію, ніж сплав Zr-1Nb-1,2Bi-0,4Fe до 2100 с часу випробування. Однак через 2100 с сплав Zr-1Nb-1,2Bi-0,4Fe продемонстрував вищу деформаційну стійкість. Це можна пояснити тим, що синтезований з порошків сплав Zr-1Nb-1,2Bi-0,4Fe мав дещо вищу пористість, ніж сплав Zr-1Nb-1,2Sn-0,4Fe; тому швидкість його деформації на початковому етапі також була трохи вищою, що відбувається до зниження первинної

пористості. Варто зазначити, що основне заліковування пор відбувається шляхом деформації зсуву, яка відіграє найважливішу роль при великих деформаціях, як це показано в посиланні [214]. Дифузійні процеси також сприяють деформації, але їх внесок значно менший. Механізм деформації сплавів змінюється після зменшення пористості нижче за певний критичний рівень, водночас точний механізм деформації на цьому етапі залишається неясним. На основі аналізу наявних даних було зроблено найбільш правдоподібні припущення щодо цього.

По-перше, це не може бути будь-який з «чистих» дифузійних механізмів (наприклад Набарро-Херрінга, Кобла та ін.), оскільки швидкості деформації, як впливає з рис. 5.21, значно вищі, ніж ті, які можуть бути забезпечені лише дифузією. Крім того, слід враховувати, що в $\alpha+\beta$ структурах, провідною фазою, яка визначає процес деформації в широкому діапазоні температур у титані, цирконії та їхніх сплавах, є α -фаза [215, 216]. Отож, якщо розглядати переповзання крайових компонентів дислокацій як ключовий механізм (характерний для цирконієвих сплавів за температур до 850 °C [217-220]), то необхідно врахувати середній вільний пробіг цих дислокацій вздовж площин ковзання до того, як вони зупиняться бар'єрами [221]. Зазвичай середній вільний пробіг визначається середньою відстанню між межами зерен, субграницями, частинками домішок, міжфазними границями тощо. У нашому випадку цим значенням є розмір α -пластини. Тобто що товщі α -пластини, то вищою повинна бути швидкість деформації. Так виникає суперечність, оскільки у вихідному синтезованому стані α -пластини в сплаві Zr-1Nb-1,2Bi-0,4Fe у 2 рази товщі, ніж у сплаві Zr-1Nb-1,2Sn-0,4Fe (рис. 5.15 і 5.16), тоді як на рис. 5.21 видно, що швидкість деформації на розглянутій стадії нижча у сплаві з вісмутом. Отже, швидкість деформації принаймні сплаву Zr-1Nb-1,2Bi-0,4Fe на початковій стадії деформації не контролюється переповзанням дислокацій у розглянутих умовах.

Розглянемо мікроструктурні зміни сплавів після деформації стисненням до 70–75% за 800 °C, 25 МПа. Як видно з рис. 5.22, це переважно пластинчаста структура з досить рідкісними грубими включеннями α -фази. Варто зазначити, що у сплаві Zr-1Nb-1,2Sn-0,4Fe ці включення дещо більші, ніж у сплаві Zr-1Nb-1.2Bi-0.4Fe. Щодо товщини прошарків β -фази, то вона в обох сплавах приблизно однакова. Узагалі,

мікроструктури двох сплавів на стадії деформації після закриття пор подібні як якісно, так і кількісно. Проте, незважаючи на мікроструктурну ідентичність, швидкість деформації сплаву $\text{Zr-1Nb-1.2Bi-0.4Fe}$ через 2100 с після прикладення навантаження вдвічі нижча, ніж у сплаву $\text{Zr-1Nb-1.2Sn-0.4Fe}$, тому мало ймовірно, що швидкість деформації контролюється переповненням крайових компонентів дислокації на цій стадії.

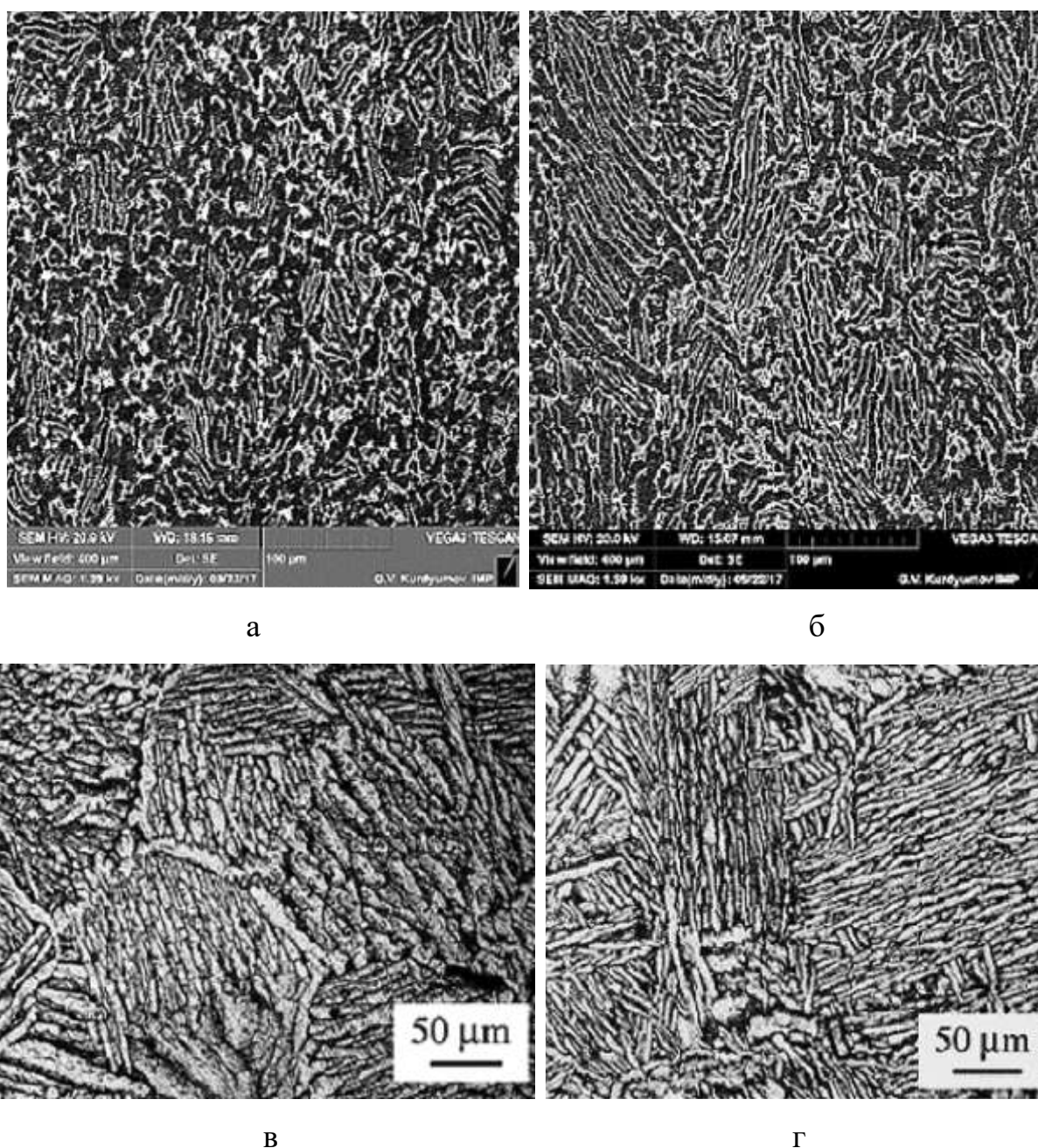
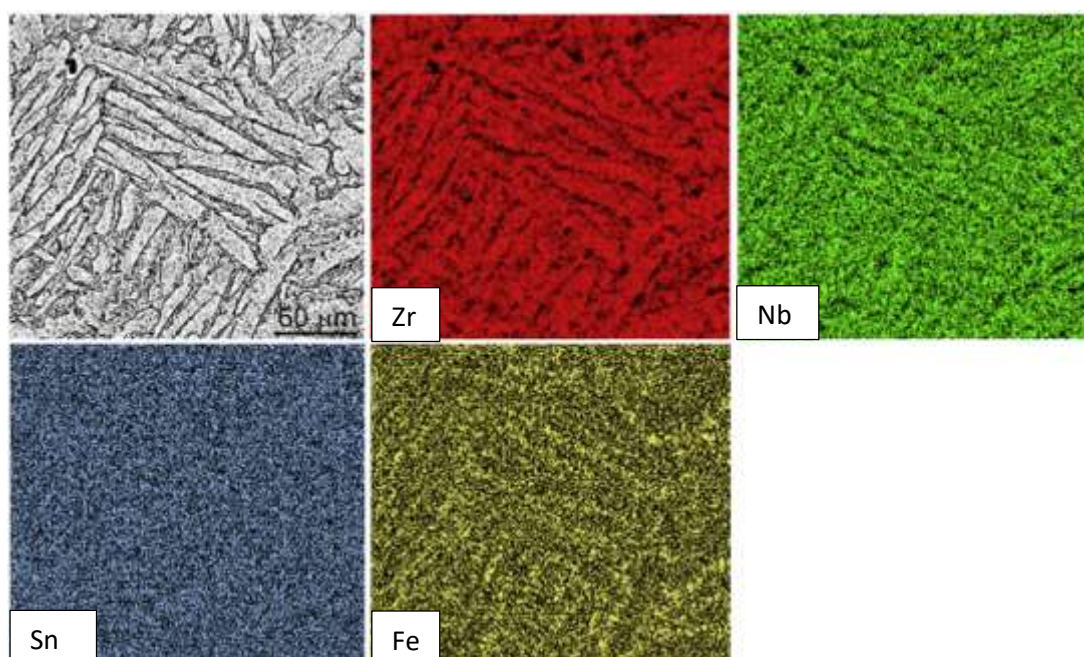


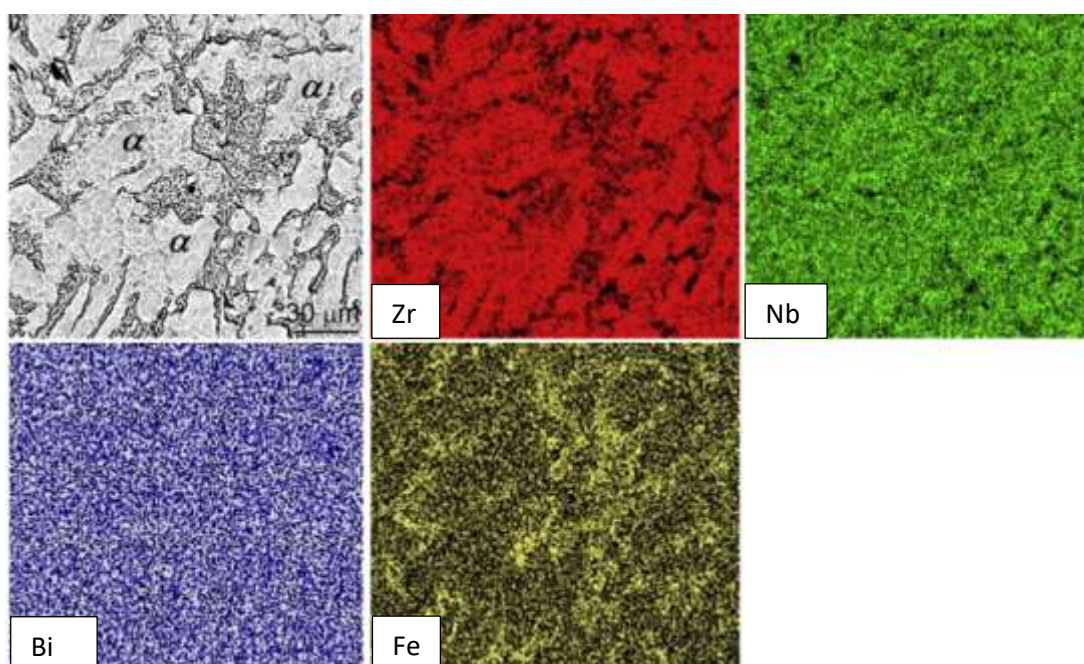
Рис. 5.22. Мікроструктура сплавів $\text{Zr-1Nb-1,2Sn-0,4Fe}$ (а, б) та $\text{Zr-1Nb-1,2Bi-0,4Fe}$ (в, г) після синтезу та наступної деформації за 850 °C під тиском 25 МПа.

Один із можливих механізмів, що контролює швидкість деформації, може бути пов'язаний зі швидкістю руху дислокацій по площинах ковзання. Оскільки ці два сплави відрізняються лише одним легувальним компонентом, таким механізмом може бути в'язке ковзання дислокацій за їх взаємодії з атомами легувальних елементів у твердому розчині. Тут слід зазначити, що, на думку багатьох дослідників [218, 220, 222, 223], швидкість деформації цирконієвих сплавів типу цирконію з оловом, де ніобій відсутній, контролюється переповзанням крайових дислокацій. Водночас швидкість деформації сплавів з ніобієм [174, 219, 222] визначається швидкістю в'язкого дислокаційного ковзання, що також можливо за присутності олова у сплавах. Це, ймовірно, пов'язано з тим, що ніобій в цирконієвих сплавах має великий зміцнювальний ефект у порівнянні з оловом [221]. Отже, навіть при однакових кількостях ніобію та олова в цирконієвих сплавах слід очікувати, що саме ніобій є елементом, атоми якого визначають ковзання дислокацій в α -фазі, й, відповідно, механізм деформації.

На додаток, цей механізм безпосередньо залежить від співвідношення швидкостей двох процесів: ковзання дислокацій та дифузії атомів важких елементів, якими ці сплави відрізняються (олово та вісмут). Цей погляд підтверджується розподілом елементів у сплавах після деформації, див. рис. 5.23. Чітко видно, що після деформації олово та вісмут розподілені однорідно, незалежно від розподілу інших легувальних елементів між α та β -фазами (рис. 5.23 б).



а



б

Рис. 5.23. Картографія розподілу легувальних елементів у сплавах Zr-1,2Sn-1Nb-0,4Fe (а) та Zr-1,2Bi-1Nb-0,4Fe (б) після деформування при температурі 850 °С та тиску 25 МПа.

Крім того, також видно, що в сплаві з вісмутом ніобій рівномірніше розподілений між фазами, ніж у сплаві з оловом. Це свідчить про те, що у сплаві з вісмутом дислокації з приєднаними розчиненими атомами «важчі» і схильні до більш

ефективної взаємодії з атомами ніобію та руйнування міжфазних границь, якщо порівняти зі сплавом з оловом. Природно припустити, що дислокації з приєднаними важкими атомами вісмуту будуть менш рухливими, ніж дислокації з відносно легкими атомами олова. Завдяки цьому швидкість деформації сплаву з вісмутом на другій стадії (тобто після 2100 с, коли відбувається достатнє зменшення об'єму пор) вдвічі нижча. Слід зазначити, що швидкість деформації на цій стадії для обох сплавів має тенденцію до дуже плавного зменшення і далека від усталеного стану.

5.5. Висновки до розділу

Холодна деформація прокатуванням має дуже обмежені можливості для модифікації мікроструктури, зниження об'ємного вмісту пор, а, отже, і покращення механічних властивостей синтезованих сплавів системи Zr-Ti-Nb.

З іншого боку, сплави Zr-Ti-Nb добре піддаються інтенсивній холодній пластичній деформації методом крутіння під високим тиском. Цей тип деформування забезпечив диспергізацію структури із формуванням практично безпористих наноструктурних станів, що дозволило суттєво підвищити твердість однофазного β ОЦК матеріалу.

Також ефективним способом впливу на мікроструктуру синтезованих сплавів Zr-Ti-Nb є їх гаряча деформація. Методом гарячого пресування досягнуто практично безпористих станів, завдяки чому можна суттєво регулювати комплекс фізико-механічних характеристик матеріалу, що підтверджено підвищенням значень їхньої твердості та модуля Юнга.

Досліджено структурні особливості сплавів Zr-1,2Sn-1Nb-0,4Fe та Zr-1,2Bi-1Nb-0,4Fe, синтезованих з гетерогенних порошкових сумішей та підданих гарячому деформуванню в умовах реалізації дислокаційного та дифузійного механізмів деформування.

Кування цих $\alpha+\beta$ сплавів суттєво зменшує їхню об'ємну пористість і призводить до накопичення дислокацій переважно в β -фазі; у β -фазі сплаву

Zr-1Nb-1,2Bi-0,4Fe виникають мікронапруження, обумовлені наявністю нерозчинених мікрочастинок вісмуту, а у сплаві Zr-1Nb-1,2Sn-0,4Fe β -фаза розбивається на нанокристаліти з малими значеннями зон когерентного розсіювання.

Деформація на стиск обох сплавів за 850 °С в умовах розвитку високотемпературної повзучості, близьких до реалізації дифузійного механізму, спричиняє поступове зменшення пористості. Сплав з вісмутом при розвитку деформації має вдвічі меншу швидкість деформації, ніж сплав з оловом. Аналіз мікроструктури дає змогу припустити, що швидкість деформації в зазначених умовах контролюється в'язким ковзанням дислокацій, а вісмут є більш ефективним зміцнювальним елементом, ніж олово.

ВИСНОВКИ

В роботі встановлено основні закономірності формування фазово-структурних станів α (ГЦУ) сплавів Zr-1,5%Sn та Zr-1%Nb для потреб ядерної енергетики та β (ОЦК) сплавів Zr-Ti-Nb із низьким модулем Юнга медичного призначення при їх синтезі з багатокомпонентних сумішей наводнених порошків.

На основі досліджень фазових та структурних перетворень і об'ємних ефектів, в тому числі, тих, що пов'язані із десорбцією водню, при нагріванні сумішей гідриду цирконію з легувальними частинками, встановлено фактори та механізми впливу на процеси гомогенізації та консолідації систем частинок, що забезпечило кероване формування структури синтезованих сплавів та їх достатні фізико-механічні характеристики.

Встановлено, що невідповідність об'ємних ефектів компонентів системи, а саме, зменшення об'єму наводнених частинок на стадії десорбції з них водню та термічне розширення ненаводнених легувальних частинок, порушуює інтегральність спресованої системи при нагріванні, та є основним механізмом формування підвищеного об'єму пор в синтезованих сплавах, що особливо проявляється у високолегованих системах Zr-Ti-Nb із значною кількістю ненаводнених частинок.

Введення усіх компонентів в систему у вигляді наводнених частинок (гідриди цирконію і титану, наводнені лігатури Ti-Nb, Zr-Nb) завдяки подібності їх об'ємних ефектів, що супроводжують фазові перетворення при десорбції водню, забезпечує на цій стадії збереження інтегральності системи частинок, а використання вказаних лігатур зменшує прояв ефекту Френкеля при термічній активації дифузійних процесів, обидва фактори забезпечують зниження об'ємного вмісту пор в синтезованих сплавах.

Розроблено методику двостадійного синтезу з використанням гідридного підходу, перша стадія якої включає отримання частково-гомогенізованого сплаву з багатокомпонентних сумішей наводнених частинок, а друга – наводнення даного матеріалу з отриманням легованих наводнених частинок, активоване спікання яких

забезпечує формування хімічно і мікроструктурно однорідних станів із низьким об'ємним вмістом пор.

Показано, що в умовах розвитку процесів коалесценції пор на завершальних етапах синтезу сплавів системи Zr-Ti-Nb досягнення безпористих β ОЦК станів із дисперговою структурою забезпечується додатковим гарячим деформуванням або інтенсивною деформацією методами крутіння під високим тиском, що забезпечує підвищення характеристик твердості (до 370 HV).

Зміною параметрів гідридного підходу забезпечується керований вплив на мікроструктуру синтезованих сплавів на основі цирконію і, відповідно, регулювання їх межі міцності (696-882 МПа), показників пластичності (6,8-15,5%), твердості (від 140-192 до 233-273 HV) і модуля Юнга (55-71,3 ГПа), які є достатніми для практичного використання.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Григорьева, И. и Мейлихова, Е., 1991. Физические величины: справочник. Москва: Энергоатомиздат.
2. Блюменталь, У., 1963. Химия циркония. Москва: ИЛ.
3. Дуглас, Д., 1975. Металловедение циркония. Москва: Атомиздат.
4. Меерсон, Г. и Гагаринский, Ю., 1959. Металлургия циркония. Москва: ИЛ.
5. Заводчиков, С., Зуев, Л. и Котрехов, В., 2012. Металловедческие вопросы производства изделий из сплавов циркония. Новосибирск.
6. Geetha, M., Singh, A., Asokamani, R. and Gogia, A., 2009. Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. *Progress in Materials Science*, 54(3), pp.397-425.
7. Zhang, L., Kim, K., Yu, P., Zhang, W., Kunz, U. and Eckert, J., 2007. Amorphization in mechanically alloyed (Ti, Zr, Nb)–(Cu, Ni)–Al equiatomic alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 428(1-2), pp.157-163.
8. Calin, M., Zhang, L. and Eckert, J., 2007. Tailoring of microstructure and mechanical properties of a Ti-based bulk metallic glass-forming alloy. *Scripta Materialia*, 57(12), pp.1101-1104.
9. Mitragotri, S. and Lahann, J., 2009. Physical approaches to biomaterial design. *Nature Materials*, 8(1), pp.15-23.
10. Скиба, И., Карасевская, О., Мордюк, Б., Марковский, П. and Шиванюк, В., 2009. Влияние инициируемого деформацией $\beta \rightarrow \omega$ превращения на механическое поведение β -сплавов титана и циркония. *Металлофизика и новейшие технологии*, 31(11), pp.1573-1586.
11. Займовский, А., Никулина, А. и Решетников, Н., 1994. Циркониевые сплавы в ядерной энергетике. Москва: Энергоатомиздат.
12. Шемякин, В. и Байнова, Г., 1985. Структура и фазовый состав сплава Zr-2,5% Nb, ускоренно охлажденного из β -области. *ФФМ*, 60(4), pp.827-829.

13. Tenckhoff, E., 2005. Review of Deformation Mechanisms, Texture, and Mechanical Anisotropy in Zirconium and Zirconium Base Alloys. *Journal of ASTM International*, 2(4), pp.1-26.
14. Kuroda, D., Niinomi, M., Morinaga, M., Kato, Y. and Yashiro, T., 1998. Design and mechanical properties of new β type titanium alloys for implant materials. *Materials Science and Engineering: A*, 243(1-2), pp.244-249.
15. Williams, D., 2008. On the mechanisms of biocompatibility. *Biomaterials*, 29(20), pp.2941-2953.
16. Niinomi, M., 2002. Recent metallic materials for biomedical applications. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33(3), pp.477-486.
17. Katz, J., 1980. Anisotropy of Young's modulus of bone. *Nature*, 283(5742), pp.106-107.
18. Black, J. and Hastings, G., 1998. *Handbook of biomaterial properties*. London: Chapman & Hall.
19. Hallab, N., Anderson, S., Stafford, T., Glant, T. and Jacobs, J., 2005. Lymphocyte responses in patients with total hip arthroplasty. *Journal of Orthopaedic Research*, 23(2), pp.384-391.
20. Sargeant, A. and Goswami, T., 2006. Hip implants: Paper V. Physiological effects. *Materials & Design*, 27(4), pp.287-307.
21. Viceconti, M., Muccini, R., Bernakiewicz, M., Baleani, M. and Cristofolini, L., 2000. Large-sliding contact elements accurately predict levels of bone-implant micromotion relevant to osseointegration. *Journal of Biomechanics*, 33(12), pp.1611-1618.
22. Navarro, M., Michiardi, A., Castaño, O. and Planell, J., 2008. Biomaterials in orthopaedics. *Journal of The Royal Society Interface*, 5(27), pp.1137-1158.
23. Khan, W., Kapoor, M. and Kumar, N., 2007. Covalent attachment of proteins to functionalized polypyrrole-coated metallic surfaces for improved biocompatibility. *Acta Biomaterialia*, 3(4), pp.541-549.

24. Khan, W., Marew, T. and Kumar, N., 2006. Immobilization of drugs and biomolecules on in situ copolymerized active ester polypyrrole coatings for biomedical applications. *Biomedical Materials*, 1(4), pp.235-241.
25. Liu, L., Yang, C., Wang, F., Qu, S., Li, X., Zhang, W., Li, Y. and Zhang, L., 2015. Ultrafine grained Ti-based composites with ultrahigh strength and ductility achieved by equiaxing microstructure. *Materials & Design*, 79, pp.1-5.
26. Zhang, Y., Wang, X., Zhang, W., Huo, W., Hu, J. and Zhang, L., 2017. Elevated tensile properties of Ti-O alloy with a novel core-shell structure. *Materials Science and Engineering: A*, 696, pp.360-365.
27. Karamian, E., Kalantar Motamedi, M., Khandan, A., Soltani, P. and Maghsoudi, S., 2014. An in vitro evaluation of novel NHA/zircon plasma coating on 316L stainless steel dental implant. *Progress in Natural Science: Materials International*, 24(2), pp.150-156.
28. Bundy, K., Marek, M. and Hochman, R., 1983. In vivo and in vitro studies of the stress-corrosion cracking behavior of surgical implant alloys. *Journal of Biomedical Materials Research*, 17(3), pp.467-487.
29. Al Jabbari, Y., 2014. Physico-mechanical properties and prosthodontic applications of Co-Cr dental alloys: a review of the literature. *The Journal of Advanced Prosthodontics*, 6(2), p.138.
30. Long, M. and Rack, H., 1998. Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective. *Biomaterials*, 19(18), pp.1621-1639.
31. Okazaki, Y. and Gotoh, E., 2005. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro. *Biomaterials*, 26(1), pp.11-21.
32. McGregor, D., Baan, R., Partensky, C., Rice, J. and Wilbourn, J., 2000. Evaluation of the carcinogenic risks to humans associated with surgical implants and other foreign bodies — a report of an IARC Monographs Programme Meeting. *European Journal of Cancer*, 36(3), pp.307-313.
33. Evans, E. and Thomas, I., 1986. The in vitro toxicity of cobalt-chrome-molybdenum alloy and its constituent metals. *Biomaterials*, 7(1), pp.25-29.

34. Chen, Q. and Thouas, G., 2015. Metallic implant biomaterials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 87, pp.1-57.
35. Niinomi, M., 1998. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Materials Science and Engineering: A*, 243(1-2), pp.231-236.
36. Antunes, R. and de Oliveira, M., 2012. Corrosion fatigue of biomedical metallic alloys: Mechanisms and mitigation. *Acta Biomaterialia*, 8(3), pp.937-962.
37. Yazdi, R., Ghasemi, H., Wang, C. and Neville, A., 2017. Bio-corrosion behaviour of oxygen diffusion layer on Ti-6Al-4V during tribocorrosion. *Corrosion Science*, 128, pp.23-32.
38. Oshida, Y., 2007. Implant-related biological reactions. *Bioscience and Bioengineering of Titanium Materials*, Elsevier, Oxford, pp.159-214.
39. Lei, X., Dong, L., Zhang, Z., Liu, Y., Hao, Y., Yang, R. and Zhang, L., 2017. Microstructure, Texture Evolution and Mechanical Properties of VT3-1 Titanium Alloy Processed by Multi-Pass Drawing and Subsequent Isothermal Annealing. *Metals*, 7(4), p.131.
40. McAndrew, A., Colegrove, P., Bühr, C., Flipo, B. and Vairis, A., 2018. A literature review of Ti-6Al-4V linear friction welding. *Progress in Materials Science*, 92, pp.225-257.
41. Cohen, J., 1967. Biomaterials in orthopedic surgery. *The American Journal of Surgery*, 114(1), pp.31-41.
42. Lütjering, G. and Williams, J., 2007. *Titanium*. 2nd ed. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag.
43. Niinomi, M., Liu, Y., Nakai, M., Liu, H. and Li, H., 2016. Biomedical titanium alloys with Young's moduli close to that of cortical bone. *Regenerative Biomaterials*, 3(3), pp.173-185.
44. Zhang, L., Klemm, D., Eckert, J., Hao, Y. and Sercombe, T., 2011. Manufacture by selective laser melting and mechanical behavior of a biomedical Ti-24Nb-4Zr-8Sn alloy. *Scripta Materialia*, 65(1), pp.21-24.
45. Davis, J., 2003. *Handbook of materials for medical devices*. Materials Park, OH: ASM International.

46. Biesiekierski, A., Lin, J., Li, Y., Ping, D., Yamabe-Mitarai, Y. and Wen, C., 2016. Investigations into Ti–(Nb,Ta)–Fe alloys for biomedical applications. *Acta Biomaterialia*, 32, pp.336-347.
47. Fernandes Santos, P., Niinomi, M., Liu, H., Cho, K., Nakai, M., Trenggono, A., Champagne, S., Hermawan, H. and Narushima, T., 2016. Improvement of microstructure, mechanical and corrosion properties of biomedical Ti-Mn alloys by Mo addition. *Materials & Design*, 110, pp.414-424.
48. Kuroda, D., Kawasaki, H., Hiromoto, S. and Hanawa, T., 2005. Development of New Ti–Fe–Ta and Ti–Fe–Ta–Zr System Alloys for Biomedical Applications [Retracted]. *MATERIALS TRANSACTIONS*, 46(7), pp.1532-1539.
49. Kusano, Y., Inamura, T., Kanetaka, H., Miyazaki, S. and Hosoda, H., 2010. Phase Constitution and Mechanical Properties of Ti-(Cr, Mn)-Sn Biomedical Alloys. *Materials Science Forum*, 654-656, pp.2118-2121.
50. Talling, R., Dashwood, R., Jackson, M., Kuramoto, S. and Dye, D., 2008. Determination of (C₁₁-C₁₂) in Ti–36Nb–2Ta–3Zr–0.3O (wt.%) (Gum metal). *Scripta Materialia*, 59(6), pp.669-672.
51. Ramarolahy, A., Castany, P., Prima, F., Laheurte, P., Péron, I. and Gloriant, T., 2012. Microstructure and mechanical behavior of superelastic Ti–24Nb–0.5O and Ti–24Nb–0.5N biomedical alloys. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 9, pp.83-90.
52. Besse, M., Castany, P. and Gloriant, T., 2011. Mechanisms of deformation in gum metal TNTZ-O and TNTZ titanium alloys: A comparative study on the oxygen influence. *Acta Materialia*, 59(15), pp.5982-5988.
53. Chen, J. and Tsai, W., 2011. In situ corrosion monitoring of Ti–6Al–4V alloy in H₂SO₄/HCl mixed solution using electrochemical AFM. *Electrochimica Acta*, 56(4), pp.1746-1751.
54. Carman, A., Zhang, L., Ivasishin, O., Savvakina, D., Matviychuk, M. and Pereloma, E., 2011. Role of alloying elements in microstructure evolution and alloying elements

- behaviour during sintering of a near- β titanium alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 528(3), pp.1686-1693.
55. Abdel-Hady, M., Hinoshita, K. and Morinaga, M., 2006. General approach to phase stability and elastic properties of β -type Ti-alloys using electronic parameters. *Scripta Materialia*, 55(5), pp.477-480.
 56. Li, C., Lee, D., Mi, X., Ye, W., Hui, S. and Lee, Y., 2013. Phase transformation and age hardening behavior of new Ti–9.2Mo–2Fe alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 549, pp.152-157.
 57. Ahmed, M., Wexler, D., Casillas, G., Ivasishin, O. and Pereloma, E., 2015. The influence of β phase stability on deformation mode and compressive mechanical properties of Ti–10V–3Fe–3Al alloy. *Acta Materialia*, 84, pp.124-135.
 58. Ehtemam-Haghighi, S., Liu, Y., Cao, G. and Zhang, L., 2016. Phase transition, microstructural evolution and mechanical properties of Ti-Nb-Fe alloys induced by Fe addition. *Materials & Design*, 97, pp.279-286.
 59. Ehtemam-Haghighi, S., Liu, Y., Cao, G. and Zhang, L., 2016. Influence of Nb on the $\beta \rightarrow \alpha''$ martensitic phase transformation and properties of the newly designed Ti–Fe–Nb alloys. *Materials Science and Engineering: C*, 60, pp.503-510.
 60. Haghighi, S., Lu, H., Jian, G., Cao, G., Habibi, D. and Zhang, L., 2015. Effect of α'' martensite on the microstructure and mechanical properties of beta-type Ti–Fe–Ta alloys. *Materials & Design*, 76, pp.47-54.
 61. Ehtemam-Haghighi, S., Prashanth, K., Attar, H., Chaubey, A., Cao, G. and Zhang, L., 2016. Evaluation of mechanical and wear properties of Ti xNb 7Fe alloys designed for biomedical applications. *Materials & Design*, 111, pp.592-599.
 62. Ehtemam-Haghighi, S., Cao, G. and Zhang, L., 2017. Nanoindentation study of mechanical properties of Ti based alloys with Fe and Ta additions. *Journal of Alloys and Compounds*, 692, pp.892-897.
 63. Rabadia, C., Liu, Y., Wang, L., Sun, H. and Zhang, L., 2018. Laves phase precipitation in Ti-Zr-Fe-Cr alloys with high strength and large plasticity. *Materials & Design*, 154, pp.228-238.

64. Rabadia, C., Liu, Y., Cao, G., Li, Y., Zhang, C., Sercombe, T., Sun, H. and Zhang, L., 2018. High-strength β stabilized Ti-Nb-Fe-Cr alloys with large plasticity. *Materials Science and Engineering: A*, 732, pp.368-377.
65. Rabadia, C., Liu, Y., Jawed, S., Wang, L., Li, Y., Zhang, X., Sercombe, T., Sun, H. and Zhang, L., 2018. Improved deformation behavior in Ti-Zr-Fe-Mn alloys comprising the C14 type Laves and β phases. *Materials & Design*, 160, pp.1059-1070.
66. Wang, K., 1996. The use of titanium for medical applications in the USA. *Materials Science and Engineering: A*, 213(1-2), pp.134-137.
67. Niinomi, M., 2003. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods. *Science and Technology of Advanced Materials*, 4(5), pp.445-454.
68. Geetha, M., Singh, A., Muraleedharan, K., Gogia, A. and Asokamani, R., 2001. Effect of thermomechanical processing on microstructure of a Ti-13Nb-13Zr alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 329(1-2), pp.264-271.
69. Tang, X., Ahmed, T. and Rack, H., 2000. *Journal of Materials Science*, 35(7), pp.1805-1811.
70. Kobayashi, E., Wang, T., Doi, H., Yoneyama, T. and Hamanaka, H., 1998. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 9(10), pp.567-574.
71. Geetha, M., Singh, A., Gogia, A. and Asokamani, R., 2004. Effect of thermomechanical processing on evolution of various phases in Ti-Nb-Zr alloys. *Journal of Alloys and Compounds*, 384(1-2), pp.131-144.
72. Mishra, A., Davidson, J., Kovacs, P. and Poggie, R., 1993. Beta titanium in the 1990s. "The Mineral, Metals and Materials Society". Warrendale, Pennsylvania, pp.61-6.
73. Maya, A., Grana, D., Hazarabedian, A., Kokubu, G., Luppo, M. and Vigna, G., 2012. Zr-Ti-Nb porous alloys for biomedical application. *Materials Science and Engineering: C*, 32(2), pp.321-329.

74. Ивасишин, О., Карасевская, О., Марковский, П. and Скиба, И., 2012. Возможности создания нового бтосовместимого низкомодульного сплава на основе Zr и Ti. Международная конференция «Ti-2011 в СНГ», pp.166-172.
75. Omar, M., 1975. Elementary solid state physics: principles and applications. Pearson Education India, pp.80-86.
76. Shiraishi, T., Yubuta, K., Shishido, T. and Shinozaki, N., 2016. Elastic Properties of As-Solidified Ti-Zr Binary Alloys for Biomedical Applications. Materials Transactions, 57(12), pp.1986-1992.
77. Timoshevskii, A., Yablonovskyy, S. and Ivasishin, O., 2012. First-principles calculations atomic structure and elastic properties of Ti–Nb alloys. Functional materials, 19(2), pp.266–271.
78. Карасевська, О., Скиба, І., Івасишин, О. and Марковський, П., 2013. Біосумісний сплав із низьким модулем пружності на основі системи цирконій-титан. 102455 UA.
79. Nag, S., Banerjee, R. and Fraser, H., 2005. Microstructural evolution and strengthening mechanisms in Ti–Nb–Zr–Ta, Ti–Mo–Zr–Fe and Ti–15Mo biocompatible alloys. Materials Science and Engineering: C, 25(3), pp.357-362.
80. Sumitomo, N., Noritake, K., Hattori, T., Morikawa, K., Niwa, S., Sato, K. and Niinomi, M., 2008. Experiment study on fracture fixation with low rigidity titanium alloy. Journal of Materials Science: Materials in Medicine, 19(4), pp.1581-1586.
81. Sakaguchi, N., Niinomi, M., Akahori, T., Takeda, J. and Toda, H., 2005. Relationships between tensile deformation behavior and microstructure in Ti–Nb–Ta–Zr system alloys. Materials Science and Engineering: C, 25(3), pp.363-369.
82. Пульцин, Н., 1969. Взаимодействие титана с газами. Москва: Металлургия.
83. Елинсон, С. and Петров, К., 1960. Цирконий - химические и физические методы анализа. Москва: Химия.
84. Миллер, Г., 1955. Цирконий. Москва: Издательство иностранной литературы.
85. Guldner, W. and Wooten, L., 1948. Reactions of Zirconium with Gases at Low Pressure. Journal of The Electrochemical Society, 93(6), p.223.

86. Yanyan, F., Songxiao, H., Rui, L., Xujun, M., Xiaoyun, S., Wenjun, Y. and Yang, Y., 2011. Low-elastic-modulus high-strength titanium alloy and preparation method thereof. CN103173653B.
87. Xing, H. and Chen, Y., 2010. Nickel-free biomedical titanium alloy Ti-Nb-Zr material and preparation method thereof. CN101696480.
88. Hao, Y., Li, S. and Yang, R., 2004. Titanium alloy with extra-low modulus and superelasticity and its producing method and processing thereof. US7722805B2.
89. Liu, C., Huang, F., Han, J., Niu, J., Liu, S., Yuan, S., He, X., Ma, X., Zhang, Y., Yu, Z. and Sen, Y., 2012. Low elastic modulus metastable Beta-titanium alloy. CN102191408B.
90. Narita, K., Niinomi, M., Nakai, M., Hieda, J. and Oribe, K., 2012. Development of thermo-mechanical processing for fabricating highly durable β -type Ti-Nb-Ta-Zr rod for use in spinal fixation devices. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 9, pp.207-216.
91. Qian, M., Schaffer, G. and Bettles, C., 2010. Sintering of titanium and its alloys. *Sintering of Advanced Materials*, pp.324-355.
92. Metal Powder Report, 2002. Lightweight Heavyweight. 57(4), pp.14-19.
93. Niinomi, M., 2003. Properties and applications of Ti: current status and future needs. "Ti-2003" Proceedings of 10th World Conference on Titanium. Hamburg, Germany, pp.95-110.
94. Eylon, D., Ernst, W., Kramer, D. and Jacobsen, L., 2007. Development of ultra-fine microstructure by rapid hot compaction of armstrong process titanium powder. "Ti-2007 Science and technology" Proceedings of 11th World Conference on Titanium. Kyoto, Japan, pp.1145-1149.
95. de Monicault, J., Guedou, J., Belaygue, P. and Andre, V., 2007. Issues and progress in manufacturing of turbo-engines titanium parts. "Ti-2007 Science and technology" Proceedings of 11th World Conference on Titanium. Kyoto, Japan, pp.1301-1308.
96. Imam, M. and Froes, F., 2012. Titanium powder metallurgy: cost-effective developments. "Ti-2011 Science and technology" Proceedings of the 12th World Conference on Titanium. Beijing, China, pp.2223-2226.

97. Demchenkov, G., 2000. Powder metallurgy of titanium alloys is promising trend in manufacture of enclosed blade disks used in aerospace industry. "Ti-99 Science and technology" Proceedings of the 9th World Conference on titanium. St.-Petersburg, Russia, pp.1840-1844.
98. Abkowitz, S. and Rowell, D., 1986. Superior Fatigue Properties for Blended Elemental P/M Ti-6Al-4V. JOM, 38(8), pp.36-39.
99. Froes, F. and Eylon, D., 1985. Powder Metallurgy of Titanium Alloys – a Review. Titanium technology: present status and future trends. USA, The titanium development association, pp.49-59.
100. Froes, F. and Eylon, D., 1990. Powder metallurgy of titanium alloys. International Materials Reviews, 35(1), pp.162-184.
101. Ivasishin, O., Savvakina, D., Froes, F. and Bondareva, K., 2002. Synthesis of Alloy Ti — 6Al — 4V with Low Residual Porosity by a Powder Metallurgy Method. Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 41(7/8), pp.382-390.
102. Bolzoni, L., Weissgaerber, T., Kieback, B., Ruiz-Navas, E. and Gordo, E., 2013. Mechanical behaviour of pressed and sintered CP Ti and Ti-6Al-7Nb alloy obtained from master alloy addition powder. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 20, pp.149-161.
103. Savvakina, D., Carman, A., Ivasishin, O., Matviychuk, M., Gazder, A. and Pereloma, E., 2011. Effect of Iron Content on Sintering Behavior of Ti-V-Fe-Al Near- β Titanium Alloy. Metallurgical and Materials Transactions A, 43(2), pp.716-723.
104. Qian, M. and Froes, F., 2015. Titanium powder metallurgy. Amsterdam: Elsevier.
105. Саввакин, Д. and Гуменяк, Н., 2013. Синтез сплавов на основе бинарной системы Zr-Ti с использованием диспергированного гидрида циркония. Металлофизика и Новейшие Технологии, 35(3), pp.349–358.
106. Froes, F. and Suryanarayana, C., 1993. Powder Processing of Titanium Alloys. Reviews in Particulate Materials, 1, p.223.
107. Yang, Y., Luo, S., Schaffer, G. and Qian, M., 2011. Sintering of Ti-10V-2Fe-3Al and mechanical properties. Materials Science and Engineering: A, 528(22-23), pp.6719-6726.

108. Andersen, P., 1984. Sintered powdered titanium alloy and method of producing same. 4,432,795 US.
109. Fujii, H., Takahashi, K., Fujisawa, K. and Takahisha, N., 1996. Low cost process of blended elemental powder metallurgy. Titanium-95 Science and Technology: Proceedings of 8th World Conference on titanium (Birmingham, UK), pp.2547-2554.
110. Qian, M., 2021. Cold compaction and sintering of titanium and its alloys for near-net-shape or preform fabrication. International Journal of Powder Metallurgy, 46(5), pp.29-44.
111. Kao, W., Eylon, D., Yolton, C. and Froes, F., 1981. Effect of Temporary Alloying by Hydrogen(Hydrovac) on the Vacuum Hot Pressing and Microstructure of Titanium Alloy Powder Compacts. Progress in Powder Metallurgy, 37, pp.289-301.
112. Kao, W. and Orsborn, L., 1980. Consolidation characteristics of rotating electrode and hydride titanium powders. Powder metallurgy of titanium alloys, pp.163-174.
113. Froes, F., Eylon, D., Rowe, R. and Yolton, C., 1989. Control of microstructure and component shape in rapidly solidified/powder metallurgy titanium alloys. Bulletin of Materials Science, 12(3-4), pp.293-311.
114. El-Soudani, S., Yu, K., Crist, E., Sun, F., Campbell, M., Esposito, T., Phillips, J., Moxson, V. and Duz, V., 2013. Optimization of Blended-Elemental Powder-Based Titanium Alloy Extrusions for Aerospace Applications. Metallurgical and Materials Transactions A, 44(2), pp.899-910.
115. El-Soudani, S., Campbell, M., Phillips, J., Esposito, T., Moxson, V. and Duz, V., 2008. Canless extrusion process development for blended-elemental powder-based titanium Ti-6AL-4V alloy. "AeroMat". Austin, Texas.
116. Froes, F., Cooke, C., Eylon, D. and Russell, K., 1988. Grain Growth in Blended Elemental Ti--6 Al--4 V Powder Compacts. "Sixth World Conference on Titanium. III". Cannes, France, pp.1161-1166.
117. Ивасишин, О., Саввакин, Д., Бондарева, К., Моксон, В. and Дузь, В., 2005. Производство титановых сплавов и деталей экономичным методом порошковой металлургии для широкомасштабного промышленного применения. Наука та інновації, 1(2), pp.44-57.

118. Ivasishin, O., Eylon, D., Bondarchuk, V. and Savvakín, D., 2008. Diffusion during Powder Metallurgy Synthesis of Titanium Alloys. Defect and Diffusion Forum, 277, pp.177-185.
119. Ivasishin, O., Savvakín, D., Moxson, V., Duz, V. and Lavender, C., 2007. Production of titanium components from hydrogenated titanium powder: optimization of parameters. Proceedings of the Asia Conference on 'Ti-2007 Science and Technology', Kyoto, Japan, pp.757-760.
120. Ильин, А., Колачев, Б., Носов, В. and Мамонов, А., 2002. Водородная технология титановых сплавов. Москва: МИСиС.
121. Колачев, Б., Ильин, А., Лавренко, Б. and Левинский, Ю., 1992. Гидридные системы: Справочник. Москва: Металлургия.
122. Блюхер, В., Гольцов, В. and Петухова, Т., 1982. О возможности упрочнения титановых сплавов методом водородофазового наклепа. "Водород в металлах". Тез. докл. III Всесоюзного семинара. Донецк, p.267.
123. Гольцов, В., 1980. Явление управляемого водородофазового наклепа металлов и сплавов. Свойства конструкционных материалов при воздействии рабочих сред, pp.151–165.
124. Fang, Z., Sun, P. and Wang, H., 2012. Hydrogen Sintering of Titanium to Produce High Density Fine Grain Titanium Alloys. Advanced Engineering Materials, 14(6), pp.383-387.
125. Туманов, А., 1973. Авиационные материалы. Т.5. 6th ed. Москва: ОНТИ.
126. Саввакін, Д., Гумен'як, М., Матвійчук, М. and Моляр, О., 2011. Роль водню під час спікання титанових порошків. Фізико-хімічна механіка матеріалів, 47(5), pp.72-81.
127. Fukai, Y., 2003. Formation of superabundant vacancies in M–H alloys and some of its consequences: a review. Journal of Alloys and Compounds, 356-357, pp.263-269.
128. Ivasishin, O., Savvakín, D., Duz, A., Matviychuk, M., Moxson, V., 2012. Extra low impurity content powder metallurgy titanium and titanium alloys. «Titanium». Hilton, Atlanta.

129. Pereloma, E., Savvakín, D., Carman, A., Gazder, A. and Ivasishin, O., 2012. Microstructure Development and Alloying Elements Diffusion during Sintering of Near- β Titanium Alloys. *Key Engineering Materials*, 520, pp.49-56.
130. Ivasishin, O., Eylon, D., Bondarchuk, V. and Savvakín, D., 2008. Diffusion during Powder Metallurgy Synthesis of Titanium Alloys. *Defect and Diffusion Forum*, 277, pp.177-185.
131. Carman, A., Zhang, L., Ivasishin, O., Savvakín, D., Matviychuk, M. and Pereloma, E., 2011. Role of alloying elements in microstructure evolution and alloying elements behaviour during sintering of a near- β titanium alloy. *Materials Science and Engineering: A*, 528(3), pp.1686-1693.
132. Pereloma, E., Savvakín, D., Carman, A., Gazder, A. and Ivasishin, O., 2012. Microstructure Development and Alloying Elements Diffusion during Sintering of Near- β Titanium Alloys. *Key Engineering Materials*, 520, pp.49-56.
133. Матысина, З. and Щур, Д., 2002. Водород и твердофазные превращения в металлах, сплавах и фуллеритах. Днепропетровск: Наука и образование.
134. Лякишев, Н., 1997. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник в 3-х томах. Том 2. Москва: Машиностроение.
135. Yamanaka, S., Yoshioka, K., Uno, M., Katsura, M., Anada, H., Matsuda, T. and Kobayashi, S., 1999. Thermal and mechanical properties of zirconium hydride. *Journal of Alloys and Compounds*, 293-295, pp.23-29.
136. Setoyama, D., Matsunaga, J., Muta, H., Uno, M. and Yamanaka, S., 2004. Mechanical properties of titanium hydride. *Journal of Alloys and Compounds*, 381(1-2), pp.215-220.
137. Івасишин, О., Карасевська, О., Саввакін, Д., Гумен'як, М., Мельник, Я. and Стасюк, О., 2016. Особливості об'ємних ефектів при нагріванні пресованого порошку гідриду цирконію. *Металофізика та Новітні Технології*, 38(11), pp.1527-1540.
138. Гольцов, В., Тимофеев, Н. and Мачикина, И., 1977. Явление фазового наклепа в гидридообразующих металлах и сплавах. *Докл. АН СССР*, 235(5), pp.1060-1063.

139. Саввакин, Д., Матвийчук, М., Гуменyak, Н. and Карпинец, Д., 2011. Перспективы использования сплавов, полученных по гидридной технологии, для потребностей медицины. Сб. тр. Междунар. конф. «Ti-2011 в СНГ», Львов,.
140. Wang, X., Li, J., Hu, R., Kou, H. and Zhou, L., 2013. Mechanical properties of porous titanium with different distributions of pore size. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 23(8), pp.2317-2322.
141. Slezov, V. and Sagalovich, V., 1987. Diffusive decomposition of solid solutions. Uspekhi Fizicheskikh Nauk, 151(1), p.67.
142. Гегузин, Я., 1984. Физика спекания. 2-е изд. Москва: Наука.
143. Yilmazer, H., Niinomi, M., Nakai, M., Cho, K., Hieda, J., Todaka, Y. and Miyazaki, T., 2013. Mechanical properties of a medical β -type titanium alloy with specific microstructural evolution through high-pressure torsion. Materials Science and Engineering: C, 33(5), pp.2499-2507.
144. Simpson, R., Adair, A., Froes, F. and Eylon, D., 1986. Improvement in ductility and fracture toughness of HIP'd and isothermally forged Ti-6Al-6V-2Sn powder with heat treatment. Maney Publishing (c) IOM Communications Ltd Manufacturing Technology Division, Wright-Patterson Air Force Base.
145. Дехтяр, А., Моисеева, И., Невдача, В. and Саввакин, Д., 2012. Структурно-фазовые превращения и механические свойства титановых сплавов, полученных методом порошковой металлургии, после горячего изостатического прессования. Физика и техника высоких давлений, 22(4), pp.90-102.
146. Sanchez, L., Ouedraogo, E., Federzoni, L. and Stutz, P., 2002. New viscoplastic model to simulate hot isostatic pressing. Powder Metallurgy, 45(4), pp.329-334.
147. Sergienko, O., 2014. Advantages of high HIP temperature for titanium-based alloys structure and properties. Metallurgical & Mining Industry, 2, pp.52-55.
148. J. Benzing, N. Hrabe, T. Quinn, R. White, R. Rentz, M. Ahlfors. Hot isostatic pressing (HIP) to achieve isotropic microstructure and retain as-built strength in an additive manufacturing titanium alloy (Ti-6Al-4V). Materials Letters. 2019. V. 257.

149. Zhang, K., Mei, J., Wain, N. and Wu, X., 2010. Effect of Hot-Isostatic-Pressing Parameters on the Microstructure and Properties of Powder Ti-6Al-4V Hot-Isostatically-Pressed Samples. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 41(4), pp.1033-1045.
150. Dekhtyar, A., Bondarchuk, V., Nevdacha, V. and Kotko, A., 2020. The effect of microstructure on porosity healing mechanism of powder near- β titanium alloys under hot isostatic pressing in $\alpha + \beta$ -region: Ti-10V-2Fe-3Al. *Materials Characterization*, 165, p.110393.
151. Lu, Y., Aristizabal, M., Wang, X., Pang, B., Chiu, Y., Kloenne, Z., Fraser, H. and Loretto, M., 2019. The influence of heat treatment on the microstructure and properties of HIPped Ti-6Al-4V. *Acta Materialia*, 165, pp.520-527.
152. Kim, Y., Kim, E., Song, Y., Lee, S. and Kwon, Y., 2014. Microstructure and mechanical properties of hot isostatically pressed Ti-6Al-4V alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 603, pp.207-212.
153. Cai, C., Song, B., Xue, P., Wei, Q., Wu, J., Li, W. and Shi, Y., 2016. Effect of hot isostatic pressing procedure on performance of Ti6Al4V: Surface qualities, microstructure and mechanical properties. *Journal of Alloys and Compounds*, 686, pp.55-63.
154. Решетов, А., Коршунов, А., Смоляков, А., Бейгельзимер, Я., Варюхин, В., Каганова, И. and Морозов, А., 2011. Распределение механических свойств по объему титановой заготовки, обработанной методом винтовой экструзии. *Физика и техника высоких давлений*, 21(1), pp.111-120.
155. Бейгельзимер, Я., Варюхин, В., Орлов, Д. and Сынков, С., 2003. Винтовая экструзия – процесс накопления деформации. Донецк: Фирма ТЕАН.
156. Valiev, R., Estrin, Y., Horita, Z., Langdon, T., Zechetbauer, M. and Zhu, Y., 2006. Producing bulk ultrafine-grained materials by severe plastic deformation. *JOM*, 58(4), pp.33-39.
157. Beygelzimer, Y., Varyukhin, V., Synkov, S. and Orlov, D., 2009. Useful properties of twist extrusion. *Materials Science and Engineering: A*, 503(1-2), pp.14-17.

158. Orlov, D., Beygelzimer, Y., Synkov, S., Varyukhin, V. and Horita, Z., 2008. Evolution of Microstructure and Hardness in Pure Al by Twist Extrusion. *Materials Transactions*, 49(1), pp.2-6.
159. Valiev, R., Islamgaliev, R. and Alexandrov, I., 2000. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation. *Progress in Materials Science*, 45(2), pp.103-189.
160. Zhilyaev, A. and Langdon, T., 2008. Using high-pressure torsion for metal processing: Fundamentals and applications. *Progress in Materials Science*, 53(6), pp.893-979.
161. Youssef, K., Scattergood, R., Murty, K. and Koch, C., 2006. Nanocrystalline Al–Mg alloy with ultrahigh strength and good ductility. *Scripta Materialia*, 54(2), pp.251-256.
162. Valiev, R., Alexandrov, I., Zhu, Y. and Lowe, T., 2002. Paradox of Strength and Ductility in Metals Processed Bysevere Plastic Deformation. *Journal of Materials Research*, 17(1), pp.5-8.
163. Weller, M., Diehl, J. and Schaefer, H., 1991. Shear modulus and internal friction in nanometre-sized polycrystalline palladium. *Philosophical Magazine A*, 63(3), pp.527-533.
164. Fougere, G., Riester, L., Ferber, M., Weertman, J. and Siegel, R., 1995. Young's modulus of nanocrystalline Fe measured by nanoindentation. *Materials Science and Engineering: A*, 204(1-2), pp.1-6.
165. Sanders, P., Eastman, J. and Weertman, J., 1997. Elastic and tensile behavior of nanocrystalline copper and palladium. *Acta Materialia*, 45(10), pp.4019-4025.
166. Chen, D., 1995. Computer model simulation study of nanocrystalline iron. *Materials Science and Engineering: A*, 190(1-2), pp.193-198.
167. Latapie, A. and Farkas, D., 2003. Effect of grain size on the elastic properties of nanocrystalline α -iron. *Scripta Materialia*, 48(5), pp.611-615.
168. Koch, C., 2003. Ductility in Nanostructured and Ultra Fine-Grained Materials: Recent Evidence for Optimism. *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, 18, pp.9-20.
169. Tingdong, X., 2000. *Journal of Materials Science*, 35(22), pp.5621-5628.

170. Tingdong, X. and Lei, Z., 2004. The elastic modulus in the grain-boundary region of polycrystalline materials. *Philosophical Magazine Letters*, 84(4), pp.225-233.
171. Shen, T., Koch, C., Tsui, T. and Pharr, G., 1995. On the elastic moduli of nanocrystalline Fe, Cu, Ni, and Cu–Ni alloys prepared by mechanical milling/alloying. *Journal of Materials Research*, 10(11), pp.2892-2896.
172. Никулина, А., 2004. Циркониевые сплавы в атомной энергетике. *Металловедение и термическая обработка металлов*, 11, pp.8 - 12.
173. Никулина, А., Маркелов, В. and Гусев, А., 1990. Сплав Zr-1%Nb-1%Sn-0,5%Fe для труб технологических каналов реакторов типа РБМК. *Вопр. атом. науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы*, 2, pp.58-66.
174. Nikulina, A., Markelov, V., Perehud, M., Bibilashvili, Y., Kotrekhev, V., Lositsky, A., Kuzmenko, N., Shevnin, Y., Shamardin, V., Kobylansky, G. and Novoselov, A., 1996. Zirconium Alloy E635 as a Material for Fuel Rod Cladding and Other Components of VVER and RBMK Cores. *Zirconium in the Nuclear Industry: Eleventh International Symposium*, ASTM STP 1295, pp.785-803.
175. Nikulina, A., Markelov, V. and Voyevodin, V., 1996. Irradiation induced microstructural changes in Zr-Sn-Nb-Fe alloy. *J. Nucl. Mater.*, 238, pp.123–127.
176. Ivasishin, O., Cherepin, V., Kolesnik, V. and Gumenyak, N., 2010. An automated dilatometric system. *Instruments and Experimental Techniques*, 53(3), pp.457-460.
177. Dahms, M., Leitner, G., Poessnecker, W., Schultrich, S. and Schmelzer, F., 1993. Pore formation during reactive sintering of extruded titanium-aluminium powder mixtures. *Zeitschrift für Metallkunde*, 84(5), pp.351-357.
178. Скороход, В., Солонин, Ю. and Уварова, И., 1990. Химические, диффузионные и реологические процессы в технологии порошковых материалов. Киев: Наукова думка.
179. Kostornov, A., 2002. *Materialovedenie Dispersnykh i Poristyykh Metallov i Splavov* (Kiev: Naukova Dumka: 2002). 1st ed. Kyiv: Naukova Dumka.
180. Okamoto, H., 2010. Sn-Zr (Tin-Zirconium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 31(4), pp.411-412.

181. Studnitzky, T. and Schmid-Fetzer, R., 2002. Phase formation and reaction kinetics in M–Sn systems (M = Zr, Hf, Nb, Ta, Mo). *Zeitschrift für Metallkunde*, 93(9), pp.894-903.
182. Subasic, N., 1998. Thermodynamic evaluation of Sn-Zr phase diagram. *Calphad*, 22(2), pp.157-165.
183. DICTRA TM Database. [online] Available at: <<http://www.dictra.com>>.
184. Kingery, W., Bowen, H. and Uhlmann, D., 1976. *Introduction to ceramics*. 2.ed. New York, NY: Wiley.
185. My.eng.utah.edu. 2021. [online] Available at: <<https://my.eng.utah.edu/~ljang/images/lecture-14.pdf>> [Accessed 12 February 2021].
186. Neogy, S., Srivastava, D., Dey, G., Chakravartty, J. and Banerjee, S., 2004. Annealing studies on Zr-1Nb and Zr-1Nb-1Sn-0.1Fe alloys. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 57(5), pp.509-519.
187. Kwon, O., Kyong Bo, E., Kim, J., Suh, J. and Jeon, K., 2011. Mechanical and irradiation properties of zirconium alloys irradiated in HANARO. *Nuclear Engineering and Technology*, 43(1), pp.19-24.
188. Белаш, Н., Чернов, И., Татаринев, В., Слабоспицкая, Е. and Куштым, А., 2009. Исследование сварных соединений в перспективных поглощающих элементах энергетических реакторов. *Вопросы атомной науки и техники*, 4, pp.226-231.
189. Raabe, D., Sander, B., Friák, M., Ma, D. and Neugebauer, J., 2007. Theory-guided bottom-up design of β -titanium alloys as biomaterials based on first principles calculations: Theory and experiments. *Acta Materialia*, 55(13), pp.4475-4487.
190. Івасишин, О., Саввакін, Д., Матвійчук, М. and Моляр, О., 2009. Вплив способу легування на мікроструктуру і властивості сплаву Ti-5Al-5V-5Mo-3Cr, синтезованого методом сумішей порошкових компонентів. *Наукові вісті НТУУ «КПІ»*, 4(66), pp.79–84.
191. Paul, A 2004, *The Kirkendall effect in solid state diffusion*, Doctor of Philosophy, Department of Chemical Engineering and Chemistry, Eindhoven.

192. Биба, Є., 2016. Формування структури та механічних властивостей конструкційних титанових сплавів під час активованого спікання порошків гідриду титану. Київ: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня канд. техн. наук: спец. 05.16.06 "Порошкова металургія та композиційні матеріали.
193. Gabriel, S., Brum, M., Candioto, K., Sandim, H., Suzuki, P. and Nunes, C., 2012. Kinetics of thermal decomposition of niobium hydride. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 30(1), pp.38-41.
194. Okamoto, H., 2012. H-Nb (Hydrogen-Niobium). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 34(2), pp.163-164.
195. Puls, M., Shi, S. and Rabier, J., 2005. Experimental studies of mechanical properties of solid zirconium hydrides. *Journal of Nuclear Materials*, 336(1), pp.73-80.
196. Филянд, М. and Семенова, Е., 1964. Свойства Редких Элементов. Справочник. 2nd ed. Москва: Металлургия.
197. Evans, P., 1962. The effect of nitrogen on the yield strength of niobium. *Journal of the Less Common Metals*, 4(1), pp.78-91.
198. Ivasishin, O. and Savvakina, D., 2010. The Impact of Diffusion on Synthesis of High-Strength Titanium Alloys from Elemental Powder Blends. *Key Engineering Materials*, 436, pp.113-121.
199. Fick, A., 1855. Ueber Diffusion. *Annalen der Physik und Chemie*, 170(1), pp.59-86.
200. Bolzoni, L., Esteban, P., Ruiz-Navas, E. and Gordo, E., 2012. Mechanical behaviour of pressed and sintered titanium alloys obtained from prealloyed and blended elemental powders. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 14, pp.29-38.
201. Ивасишин, О., Саввакин, Д. and Гуменьяк, Н., 2011. Дегидрирование порошкового гидрида титана и его роль в активации спекания. *Металлофизика та новітні технології*, 33(7), pp.899–917.
202. Ивасишин, О., Марковский, П., Попов, А., Карасевская, О., Мордюк, Б., Скиба, И. and Илларионов, А., 2011. Образование наноструктурной ω - фазы в деформированных метастабильных β -сплавах на основе Ti и Zr. *Металлофизика и новейшие технологии*, 33(5), pp.673-685.

203. Івасишин, О. and Саввакін, Д., 2015. Синтез сплавів на основі цирконію і титану з використанням їх гідридів. ФХММ, 51(4), pp.27-35.
204. Valiev, R., Estrin, Y., Horita, Z., Langdon, T., Zehetbauer, M. and Zhu, Y., 2016. Producing Bulk Ultrafine-Grained Materials by Severe Plastic Deformation: Ten Years Later. JOM, 68(4), pp.1216-1226.
205. Guo, S., Meng, Q., Liao, G., Hu, L. and Zhao, X., 2013. Microstructural evolution and mechanical behavior of metastable β -type Ti–25Nb–2Mo–4Sn alloy with high strength and low modulus. Progress in Natural Science: Materials International, 23(2), pp.174-182.
206. Kulagin, R., Beygelzimer, Y., Ivanisenko, Y., Mazilkin, A., Straumal, B. and Hahn, H., 2018. Instabilities of interfaces between dissimilar metals induced by high pressure torsion. Materials Letters, 222, pp.172-175.
207. Kulagin, R., Beygelzimer, Y., Ivanisenko, Y., Mazilkin, A. and Hahn, H., 2017. High Pressure Torsion: from Laminar Flow to Turbulence. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 194, p.012045.
208. Beygelzimer, Y., 2011. Vortices and Mixing in Metals during Severe Plastic Deformation. Materials Science Forum, 683, pp.213-224.
209. Beygelzimer, Y., Valiev, R. and Varyukhin, V., 2010. Simple Shear: Double-Stage Deformation. Materials Science Forum, 667-669, pp.97-102.
210. M.Niinomi. Biologically and mechanically compatible titanium alloys. Material Transactions, vol.49, No 10, 2008, p 2170-2178.
211. Balzar, D. and Popovic, S., 1996. Reliability of the Simplified Integral-Breadth Methods in Diffraction Line-Broadening Analysis. Journal of Applied Crystallography, 29(1), pp.16-23.
212. Taylor, A., 1961. X-Ray Metallography. New York: John Wiley & Sons.
213. Yuan, G., Zhang, L., Yue, Q., Gu, H., Li, G. and Shen, J., 2015. Microstructural characteristics of β precipitates in Zr–1Nb alloy. Materials Chemistry and Physics, 165, pp.87-90.

214. Dekhtyar, A., Moiseyeva, I. and Savvakín, D., 2013. Tensile deformation and fracture of $\alpha+\beta$ -titanium alloys synthesized by powder metallurgy. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*, 35(7), pp.889—908.
215. Kotko, A., Moiseev, V., Pechkovskij, E., Moiseeva, I. and Pishchak, V., 2001. Special features of the plastic deformation of multiphase titanium alloys. *Metallofiz. Noveish. Tekhnol.*, 23(8), pp.1013-1027.
216. Moiseev, K., Moiseeva, I. and Pishchak, V., 2003. Influence of a β -Phase on Low- and High-Temperature Strength of a Titanium Alloy VT6. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*, 25(2), pp.193-203.
217. Hayes, T., Kassner, M. and Rosen, R., 2002. Steady-state creep of α -zirconium at temperatures up to 850 °C. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 33(2), pp.337-343.
218. Hayes, T. and Kassner, M., 2006. Creep of zirconium and zirconium alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 37(8), pp.2389-2396.
219. Klimenko, S., Chernyayeva, T. and V.M., G., 2013. Investigation of creep strain on Zr-Nb (Zr-1%Nb and Zr-2,5%Nb) and EI-847 stainless steel samples under stress relaxation. *Problems of Atomic Science and Technology*, 87(5), pp.79-83.
220. Pettersson, K., 2004. Microstructure in Zircalloy Creep Tested in the R2 Reactor. *SKI Report*, 50.
221. Weertman, J., 1968. Dislocation climb theory of steady-state creep. *Trans. Amer. Soc. Metal.*, 61, pp.681-694.
222. Charit, I. and Murty, K., 2007. Creep behavior of niobium-containing zirconium alloys – an overview. *Transactions SMiRT 19, Toronto Paper # C01/1*.
223. Canay, M., Danón, C. and Arias, D., 2000. Phase transition temperature in the Zr-rich corner of Zr–Nb–Sn–Fe alloys. *Journal of Nuclear Materials*, 280(3), pp.365-371.

ДОДАТОК 1

Список публікацій здобувача за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації

Основні результати дисертації представлено у семи статтях, п'ять з яких входять до наукометричної бази даних Scopus.

1. Savvakín, D. and **Oryshych, D.**, 2015. Evolution of Phase Composition and Microstructure upon Synthesis of Zr—Sn Alloy from Zirconium Hydride and Tin Powders. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 37(4), pp.559—569.
2. Kulagin, R., Mazilkin, A., Beygelzimer, Y., Savvakín, D., Zverkova, I., **Oryshych, D.** and Hahn, H., 2018. Influence of High Pressure Torsion on structure and properties of Zr-Ti-Nb alloy synthesized from TiH₂, ZrH₂ and Nb powders. *Materials Letters*, 233, pp.31-34.
3. **Oryshych, D.**, Savvakín, D., Stasiuk, O. and Melamed, B., 2019. Solid-Phase Synthesis of Alloys of Zr—Ti—Nb System from Multicomponent Powder Blends. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 41(2), pp.213-226.
4. **Oryshych, D.**, Markovsky, P., Savvakín, D., Stasiuk, O., Dekhtyarenko, V. and Nevmerzhytskyi, V., 2019. Two-stage sintering investigation of Ti-Zr-Nb biomedical alloys. *Machines. Technologies. Materials.*, 13(9), pp.404-407.
5. Dekhtyar, A., Bondarchuk, V., Karasevska, O., **Oryshych, D.**, Savvakín, D. and Skoryk, M., 2019. Microstructure change under hot deformation in zirconium alloys synthesized by powder metallurgy. *Materials Characterization*, 158, p.109949.
6. Ivasishin, O., Savvakín, D., **Oryshych, D.**, Stasiuk, O. and Yuanyuan, L., 2020. Hydride Approach in Blended Elemental Powder Metallurgy of Beta Titanium Alloys. *MATEC Web of Conferences*, 321, p.03009
7. **Oryshych, D.**, Ivasishin, O., Markovsky, P., Savvakín, D., Stasiuk, O. and Bondarchuk, V., 2020. Peculiarities of Pore Structure Formation upon Zr—Ti—Nb Alloys Synthesis Using Hydrogenated Powder Blends. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 42(12), pp.1681-1700.

Також результати даної роботи було представлено на шести наукових конференціях у вигляді стендових доповідей. Матеріали цих конференцій:

1. **Оришич, Д.**, Саввакін, Д. Мікроструктура сплавів системи Zr-Ti-Nb, виготовлених методом порошкової металургії. X міжнар. конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів», Київ, Україна, квітень 2017;
2. **Оришич, Д.**, Саввакін, Д. Особливості мікроструктури сплавів системи Ti-Zr-Nb виготовлених з гетерогенних порошкових сумішей XI міжнар. конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів», Київ, Україна, квітень 2018;
3. **Оришич, Д.**, Саввакін, Д. Особливості мікроструктури сплавів системи Ti-Zr-Nb, синтезованих з багатокомпонентних порошкових сумішей. XII конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів», Київ, Україна, квітень 2019;
4. Oryshych, D., Markovsky, P., Savvakín, D., Stasiuk, O., Dekhtyarenko, V. and Nevmerzhytskyi V. V International Scientific Conference «MATERIALS SCIENCE. NON-EQUILIBRIUM PHASE TRANSFORMATIONS 2019», Varna, Bulgaria, September 2019;
5. **Оришич, Д.**, Саввакін, Д., Стасюк, О. Мікроструктура сплавів системи Ti-Zr-Nb, отриманих за тнергозберігаючою технологією з багатокомпонентних порошкових сумішей. Функціональні матеріали для інноваційної енергетики ФМІЕ-2019, Київ, Україна, травень 2019,
6. **Oryshych, D.**, Markovsky, P., Savvakín, D., Stasiuk, O., Karasevska, O. and Nevmerzhytskyi, V., 2019. Influence of hot deformation on microstructure and properties of Ti-Zr-Nb biomedical alloys produced with blended elemental powder metallurgy. IV international scientific conference «Industry 4.0», Borovets, Bulgaria, December 2019