

PACS numbers: 64.70kd, 66.30.Fq, 68.43.Nr, 81.20.Ev, 81.40.Ef, 81.40.Vw

Синтез сплавов на основе бинарной системы Zr–Ti с использованием диспергированного гидрида циркония

Д. Г. Саввакин, Н. М. Гуменяк

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Исследованы фазовые превращения, объёмные изменения и кинетика десорбции водорода при вакуумном нагреве порошка гидрида циркония. Показана принципиальная возможность использования порошкового гидрида циркония для получения циркониевых сплавов. Водород, как временная легирующая добавка к цирконию, способствует активированной консолидации частиц гидрида и достижению высокой плотности полученных после десорбции водорода сплавов. Совместное использование двух гидридов (циркония и титана) позволяет усилить положительное воздействие водорода на систему и синтезировать сплавы Zr–Ti с плотностью, близкой к теоретической.

Досліджено фазові перетворення, об'ємні зміни та десорбцію водню при вакуумному нагріванні гідриду цирконію. Продемонстровано принципову можливість використання порошкового гідриду цирконію для одержання цирконієвих сплавів. Водень, як тимчасовий легувальний елемент до цирконію, сприяє активованій консолідації частинок гідриду та досягненню високих рівнів густини сплавів після десорбції водню. Спільне використання двох гідридів (титану і цирконію) підсилює позитивний вплив водню на порошкову систему і уможливорює синтезувати сплави Zr–Ti з густиною, близькою до теоретичного значення.

Phase transformations, volume changes, and hydrogen desorption are studied upon vacuum heating of zirconium hydride powder. The opportunity to use zirconium hydride for synthesis of zirconium alloys is demonstrated. Hydrogen, as a temporary alloying addition for zirconium, influences on activated consolidation of hydride particles and provides achievement of high density of alloys after hydrogen desorption. Joint application of zirconium hydride and titanium hydride results in improved density of synthesized binary Zr–Ti alloy close to theoretical value.

Ключевые слова: сплавы Zr–Ti, гидрид циркония, водород, фазовые превращения, консолидация частиц.

(Получено 13 февраля 2013 г.)

1. ВСТУПЛЕНИЕ

Сплавы на основе циркония обладают высокой прочностью, сопротивлением ползучести при высоких температурах и прекрасной коррозионной стойкостью. Благодаря этим характеристикам, циркониевые сплавы применяются в ядерной энергетике для изготовления оболочек тепловыделяющих элементов и трубопроводов [1]. Высокая биологическая совместимость циркония с тканями человеческого организма обуславливает его широкое применение и в медицине для изготовления ортопедических, стоматологических и сосудистых имплантатов [2]. В частности, в медицине широко используются сплавы на основе бинарной системы цирконий–титан, полностью удовлетворяющие требованиям биосовместимости и имеющие достаточные прочностные свойства. При соотношении компонентов, близком к эквимолярному (60% Zr–40% Ti по массе), сплавы имеют низкие значения модуля Юнга, приближенные к соответствующим показателям для костной ткани, что является важным требованием, выдвигаемым к имплантатам.

Цирконий — достаточно дорогой металл, и поэтому разработка научных основ экономически эффективных технологий получения циркониевых сплавов и изделий из них весьма актуальна. Перспективным с этой точки зрения является получение сплавов на основе циркония методами порошковой металлургии, используя диспергированные металлы в качестве стартовых материалов. Порошковые технологии также дают возможность получать изделия с контролируемым объемным содержанием пор, что важно при изготовлении медицинских имплантатов, и позволяют избежать ряда проблем металлургического характера (появление ликваций, неконтролируемый рост зерен), возникающих при производстве сплавов традиционными методами.

Ранее было показано, что применение диспергированного гидрида титана как основы порошковых смесей с добавками легирующих частиц позволяет синтезировать из таких гетерогенных систем титановые сплавы различного состава с высоким комплексом характеристик [3]. При этом водород играет роль временной легирующей добавки к титану, выходя из него при нагреве в вакууме, но оказывая при этом положительное воздействие на процесс преобразования системы стартовых дисперсных частиц в массивный (консолидированный) сплав. Титан и цирконий, как элементы одной группы периодической системы, имеют сходные характеристики взаимодействия с водородом [4], в частности, у них подобны бинарные фазовые диаграммы с водородом; оба металла образуют гидриды. Поэтому целью работы было изучить потенциал гидридного подхода

для синтеза циркониевых сплавов, в частности, сплавов на основе системы Ti-Zr с использованием порошков двух соответствующих гидридов для усиления положительного воздействия водорода.

2. МАТЕРИАЛЫ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

Предварительно, в работе была изучена возможность получения консолидированного технически чистого циркония из порошка гидрида циркония для установления основных закономерностей процессов, происходящих при нагреве частиц. Основной задачей был синтез сплава 60% Zr-40% Ti (масс.%) из смеси двух диспергированных гидридов циркония и титана. В качестве стартового материала использованы однофазный гидрид циркония ZrH_2 (1,7% водорода по массе), полученный наводороживанием иодидного циркония, и гидрид титана TiH_2 , полученный наводороживанием титановой губки ТГ-110 до концентрации 3,5% водорода. Гидриды измельчались механическим способом до получения порошковых частиц требуемой дисперсности, в экспериментах использованы размерные фракции частиц не крупнее 100 мкм. Порошки компактировали при комнатной температуре в пресс-формах при давлении 320–960 МПа, после чего нагревали в вакууме со скоростью 7–10°C/мин до температур в интервале от 650 до 1250°C для одновременного проведения процессов дегидрирования и консолидации частиц. Для получения массивных материалов с минимальной долей остаточных пор, образцы выдерживали в вакууме при 1250°C в течение 4 ч. В ряде экспериментов вместо диспергированного гидрида циркония для сравнения использовали частицы циркония той же дисперсности, полученные предварительным дегидрированием.

Для изучения процессов, происходящих при нагреве систем гидрированных частиц, задействованы высокотемпературный рентгеновский и дилатометрический анализы в вакууме, а также термogravиметрический анализ в атмосфере инертного газа. При этом для адекватного сопоставления данных, полученных разными методами, использованы одинаковые скорости нагрева в пределах 7–10°C/мин. Микроструктура скомпактированных систем частиц и ее эволюция на различных стадиях нагрева исследованы методиками оптической и растровой электронной микроскопии. Плотность образцов определялась гидростатическим взвешиванием.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для использования диспергированного гидрида циркония в процессах получения циркониевых сплавов необходимо, прежде всего, установить закономерности изменения при нагреве этого гидрида его фазового состава и характеристик.

Процессы и фазовые превращения, происходящие при нагреве гидрида циркония, сходны с теми, что наблюдались ранее при нагреве гидрида титана [5]. Оба гидрида (TiH_2 и ZrH_2) характеризуются наличием десорбции водорода при нагреве, однако, кинетика этого процесса различна. Для гидрида циркония основная потеря массы вследствие дегидрирования происходит при $750\text{--}900^\circ\text{C}$, а завершается этот процесс к 950°C (рис. 1), в то время как для гидрида титана в аналогичных термокинетических и барических условиях нагрева интенсивная потеря массы происходит при 600°C , а завершается к 830°C . Высокотемпературный рентгеновский анализ свидетельствует, что при снижении концентрации водорода в кристаллической решетке происходит последовательность фазовых превращений $\text{ZrH}_2(\epsilon) \rightarrow \text{ZrH}_2(\delta) \rightarrow \text{Zr}(\beta) \rightarrow \text{Zr}(\alpha)$ (рис. 2). Сопоставляя результаты высокотемпературного рентгеновского анализа гидридов циркония (рис. 2) и титана [5], можно заключить, что оба материала при дегидрировании проходят цепочку фазовых превращений $\text{MeH}_2 \rightarrow \beta(\text{ОЦК}) \rightarrow \alpha(\text{ГПУ})$. Однако температурные интервалы фазовых превращений и всего процесса дегидрирования для циркония на $150\text{--}200^\circ\text{C}$ выше, чем для титана, в одних и тех же термокинетических и барических условиях нагрева.

Снижение концентрации водорода в цирконии сопровождается значительными объемными эффектами — усадкой (рис. 3) при температурах $500\text{--}850^\circ\text{C}$. Выше указанного температурного интервала, когда десорбция водорода уже завершается, усадка обусловлена развитием консолидации (спеканием) частиц. Аналогичные эффекты ранее наблюдались и для частиц гидрида титана. Однако существенным и характерным отличием гидрида циркония является увеличение объема (распухание) скомпактированных образцов на начальных стадиях дегидрирования (при $400\text{--}500^\circ\text{C}$) вследствие роста объемной доли пустот и появления трещин в первоначально

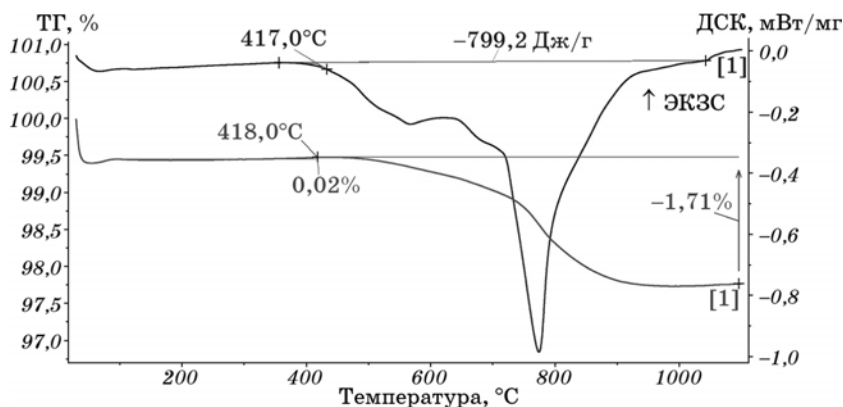


Рис. 1. Тепловые эффекты и потеря массы при дегидрировании ZrH_2 .

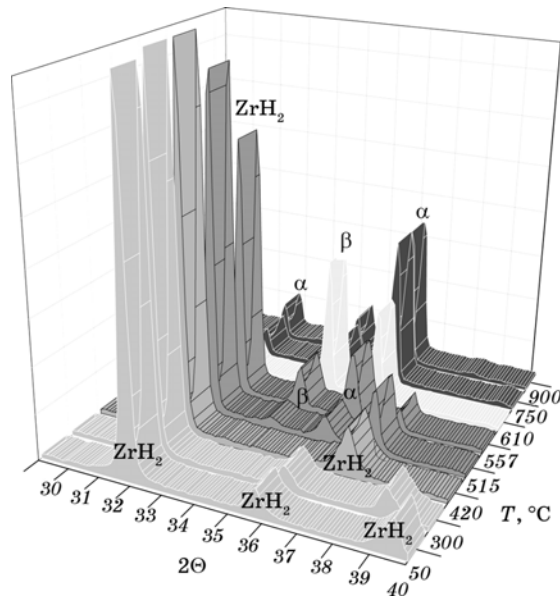


Рис. 2. Изменение фазового состава материала при вакуумном нагреве ZrH₂.

достаточно плотноупакованной системе частиц (рис. 4).

Такой эффект для гидрида титана не наблюдался. Данный эффект можно пояснить наличием в диспергированных частицах запасенных упругих напряжений, которые стремятся релаксировать

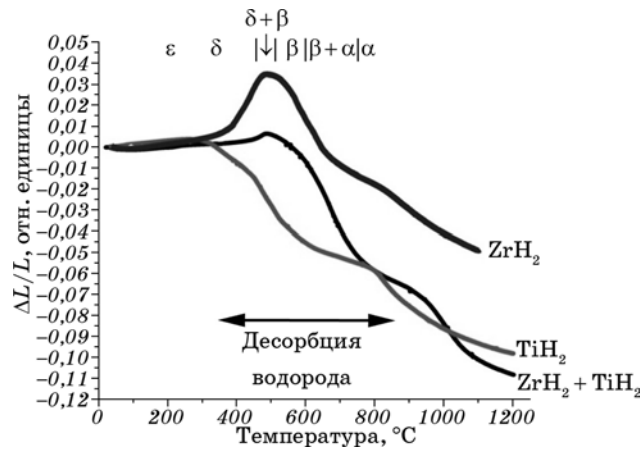


Рис. 3. Сравнительное изменение линейных размеров образцов гидрида циркония и системы ZrH₂ + TiH₂, а также гидрида титана по данным [5]. В верхней части рисунка показаны интервалы существования фаз в системе Zr-H по данным высокотемпературного рентгеновского анализа.

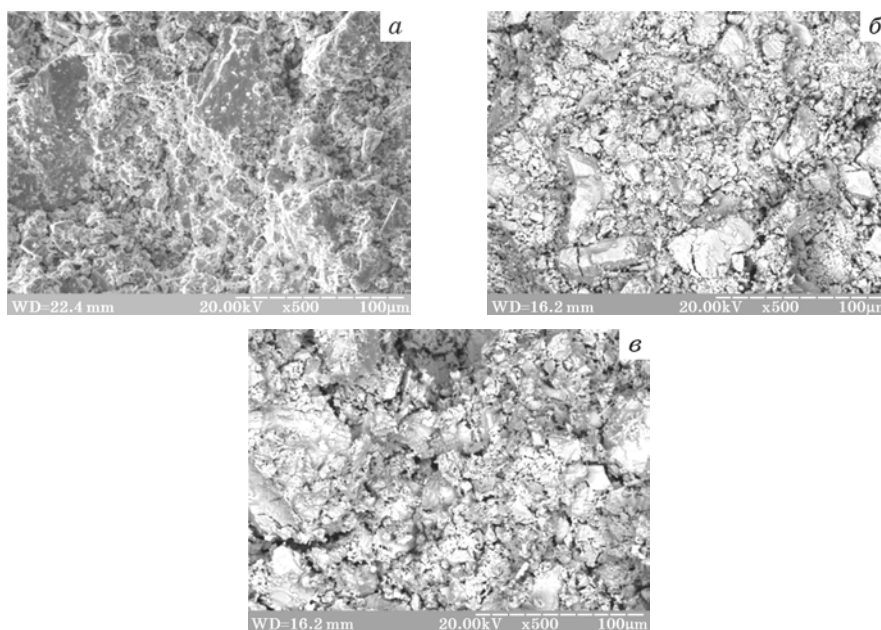


Рис. 4. Эволюция микроструктуры скомпактированной системы частиц гидрида циркония при нагреве от комнатной температуры (*а*) до 650°C (*б*) и 850°C (*в*).

в ходе нагрева системы. Очевидно, что при недостаточной силе сцепления между поверхностями частиц гидрида циркония, под воздействием объемных эффектов термического расширения при нагреве и последующей усадки вследствие десорбции водорода и происходит релаксация таких напряжений с образованием пустот между частицами. Определенную роль в этом процессе должно играть и выделение газообразного водорода, который создает давление в закрытых полостях между частицами, раздвигая их.

Образование трещин и увеличение общего объема пустот между частицами гидрида циркония на стадии их дегидрирования ведет к сохранению значительной доли пор в процессе консолидации системы, препятствуя достижению высокой плотности конечного технически чистого циркония. Избежать данного негативного явления невозможно, однако, можно минимизировать его влияние на снижение конечной плотности: если образующиеся при нагреве пустоты будут достаточно малого размера, равномерно распределяясь по объему системы частиц, — тогда они имеют больше шансов исчезнуть в ходе последующей консолидации. Было установлено, что добиться этого можно, уменьшая средние размеры стартовых частиц, например, от 60–80 мкм до 40 мкм. В таком случае выдержкой при 1250°C в течение 4 часов удается достичь плотности техни-

чески чистого циркония на уровне $6,36 \text{ г/см}^3$ (98% от теоретического значения) (рис. 5).

На том же рисунке приведены данные, свидетельствующие о положительном влиянии водорода как временной легирующей добавки на процесс консолидации: при использовании стартовых частиц обезводороженного циркония конечная плотность консолидированного материала ниже, чем при использовании частиц гидрида. Эти результаты позволяют утверждать, что, как и в случае с дисперсными системами на основе гидрида титана, водород активирует спекание частиц гидрида циркония.

Как ранее было установлено на примере гидрида титана [5], причиной интенсификации спекания является активация диффузионных процессов при нагреве гидридных систем вследствие, во-первых, повышенной концентрации равновесных вакансий [6, 7] в наводороженном состоянии, во-вторых, увеличения дефектности кристаллической структуры вследствие фазовых превращений и объемных эффектов при десорбции водорода (так называемое явление «водородофазового наклепа» [8]).

Тот факт, что десорбция водорода из гидрида циркония происходит при температурах на $150\text{--}200^\circ\text{C}$ выше, чем для гидрида титана, является позитивным моментом, давая возможность расширить температурный интервал воздействия водорода на активацию консолидации системы частиц. Это создает предпосылки для синергетического использования двух гидридов для синтеза бинарных сплавов системы Zr–Ti с высокой относительной плотностью, а также более сложных многокомпонентных сплавов на основе этой системы.

При синтезе сплава 60% Zr–40% Ti из гетерогенной системы частиц двух гидридов общие закономерности процессов подобны вы-

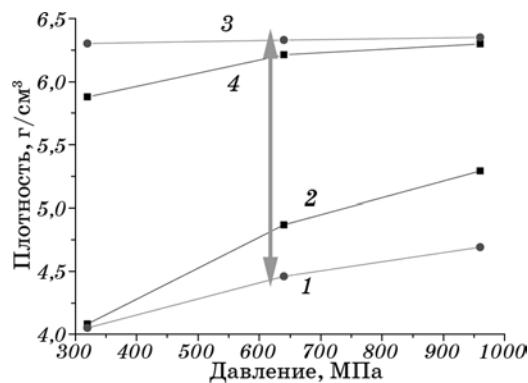


Рис. 5. Влияние давления компактирования и типа стартовых частиц (1, 3 — гидрид циркония; 2, 4 — цирконий) на плотность скомпактированных (1, 2) образцов и технически чистого циркония (3, 4), полученного их консолидацией при 1250°C в течение 4 часов.

шеописанным для частиц гидрида циркония. Масс-спектрометрическим анализом газов, выделяющихся в вакуумированной камере нагрева, установлено, что десорбция водорода из системы двух гидридов происходит в 2 этапа, вначале — из гидрида титана (основное количество газа выходит при 400–450°C), затем — из гидрида циркония (около 500–600°C). Затем количество выделяющегося газа постепенно уменьшается, и выше 850°C обезводороживание системы частиц двух типов практически завершается с выделением незначительного количества газа. При этом в микроструктуре так же наблюдается некоторое увеличение объема пустот и появление трещин (рис. 6), однако этот эффект менее выражен, чем в случае однокомпонентной системы частиц гидрида циркония.

Измерения плотности образцов, охлажденных после нагрева до 650°C и 850°C (рис. 7), показали, что в соответствии с дилатометрическими эффектами (рис. 3), вначале наблюдается снижение плотности, и лишь затем — ее рост. Однако присутствие гидрида титана в системе частиц снижает негативный эффект «распухания» образцов (рис. 3 и 7).

Из измерений плотности следует, что плотность образцов гидрида циркония после нагрева до 650°C снижается на 6,4% по сравнению с исходной, а для системы двух гидридов — снижается только на 4,4%. Это создает хорошие предпосылки для достижения высоких значений конечной плотности синтезированных бинарных сплавов системы Zr–Ti. Таким образом, добавление к диспергированному гидриду циркония частиц другого материала является дополнительным способом преодолеть «распухание» системы при нагреве и, в итоге, достичь высокой плотности после консолидации.

Проведенные эксперименты доказали, что синергетическое использование двух гидридов позволяет усилить воздействие водорода на активацию консолидации таких гетерогенных систем, достигнув относительной плотности синтезированного сплава

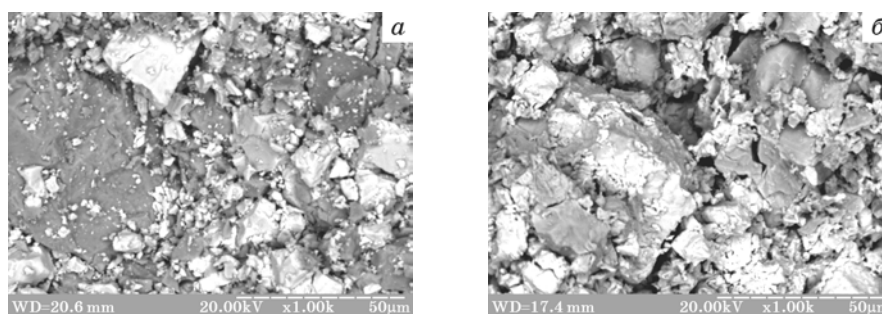


Рис. 6. Микроструктура скомпактированной системы частиц ZrH_2+TiH_2 (а) и ее изменения после нагрева до 850°C (б). Гидрид циркония — светлые частицы, гидрид титана — темные.

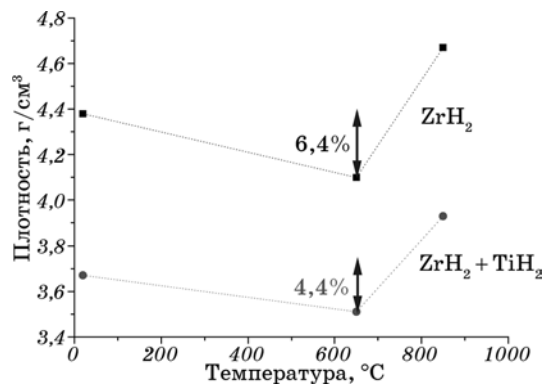


Рис. 7. Изменение плотности скомпактированных образцов после их нагрева до температур 650°C и 850°C.

60% Zr-40% Ti на уровне 98-98,5% (рис. 8). В то же время, при замене стартовой смеси двух гидридов на смесь частиц циркония и гидрида титана относительная плотность синтезированного сплава падает до 95-96,5%.

В ходе высокотемпературных выдержек одновременно с консолидацией частиц достигается и полная химическая гомогенность полученного сплава. Сплав 60% Zr-40% Ti после охлаждения имеет однородную пластинчатую структуру с незначительной объемной долей мелких остаточных пор (рис. 9).

Данные результаты перспективны для успешного синтеза более сложных многокомпонентных сплавов на основе бинарной системы Zr-Ti и обеспечения достаточного уровня их механических свойств,

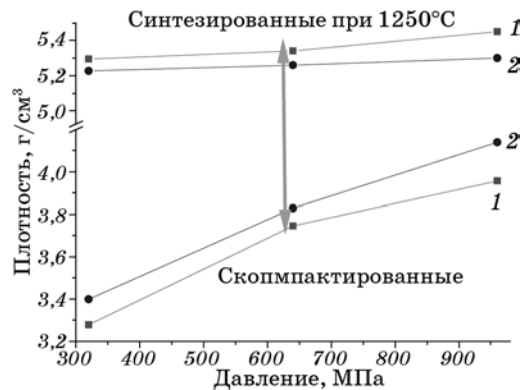


Рис. 8. Влияние давления компактирования и типа стартовых частиц на плотность скомпактированных порошковых смесей и синтезированного из них сплава 60% Zr-40% Ti. 1 — смесь двух гидридов, 2 — смесь частиц циркония и гидрида титана.

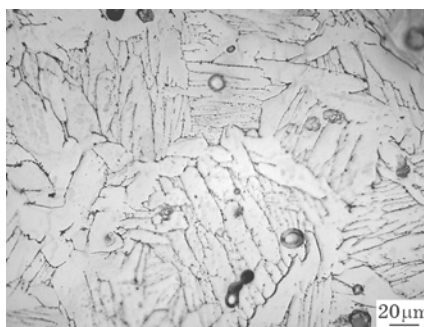


Рис. 9. Типичная микроструктура синтезированного бинарного сплава Zr–Ti.

чему будут посвящены будущие исследования.

4. ВЫВОДЫ

1. Показана принципиальная возможность использования диспергированного гидрида циркония для получения циркониевых сплавов, установлены изменения фазового состава и кинетика процесса десорбции водорода при превращении гидрида циркония в цирконий при вакуумном нагреве.
2. Водород, как временная легирующая добавка к цирконию, влияет на активацию диффузии, интенсифицируя процесс консолидации стартовых частиц в массивный материал.
3. Синергетическое использование двух гидридов при синтезе сплавов системы Zr–Ti позволяет усилить положительное воздействие водорода на систему частиц, максимально приблизив плотность полученных сплавов к теоретическому значению.

Авторы статьи выражают благодарность акад. НАН Украины О. М. Ивасишину за участие в обсуждении полученных в данной работе результатов и полезные замечания.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. D. O. Northwood, *Materials and Design*, **6**, Iss. 2: 58 (1985).
2. D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga et al., *Mater. Sci. Eng. A*, **243**: 244 (1998).
3. О. М. Ивасишин, А. П. Шпак, Д. Г. Саввакин, *Титан*, № 1: 31 (2006).
4. З. А. Матысина, Д. В. Щур, *Водород и твердофазные превращения в металлах, сплавах и фуллеритах* (Днепропетровск: Наука и образование: 2002).
5. О. М. Ивасишин, Д. Г. Саввакин, Н. М. Гуменьяк, *Металлофиз. новейшие технол.*, **33**, № 7: 899 (2011).
6. А. А. Смирнов, *УФЖ*, **37**, № 8: 1188 (1992).
7. Y. Fukai, *J. Alloys Compd.*, **356–357**: 263 (2003).
8. В. А. Гольцов, Н. И. Тимофеев, И. Ю. Мачикина, *ДАН СССР*, **235**, № 5: 1060 (1977).