

СИНТЕЗ СПЛАВІВ НА ОСНОВІ ЦИРКОНІЮ І ТИТАНУ З ВИКОРИСТАННЯМ ЇХ ГІДРИДІВ

О. М. ІВАСИШИН, Д. Г. САВВАКІН

Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ

Досліджено синтез сплавів на основі цирконію та системи Zr–Ti з використанням порошкових гідридів цирконію і титану. Тут водень відіграє роль тимчасової легувальної домішки до цих металів, видаляючись з них за нагріву у вакуумі і спричиняючи при цьому низку фазових перетворень, що активує процеси спікання і хімічної гомогенізації порошкових систем. Далі його концентрація у синтезованих так сплавах знижується до безпечних рівнів. Розроблено режими, що забезпечують отримання за вказаним підходом мікроструктурно однорідних сплавів з невеликою кількістю залишкових пор, механічні властивості яких відповідають створеним за традиційними технологіями.

Ключові слова: *гідрид цирконію, гідрид титану, порошки, водень, спікання, мікроструктура.*

Цирконій характеризується підвищеною корозійною тривкістю, в тому числі в біологічних середовищах, малим поперечним перерізом поглинання теплових нейтронів, а його сплави мають високі міцність і опір повзучості. Тому такі сплави, леговані ніобієм і оловом, широко використовують для виготовлення оболонок тепловиділяючих елементів (ТВЕЛів) та інших конструкційних елементів ядерних реакторів [1]. Завдяки високій тривкості у біологічних середовищах і через відсутність токсичного впливу на людський організм цирконій використовують у медицині для виготовлення ортопедичних, зубних та ендovasкулярних імплантів. Особливо тут перспективні сплави на основі бінарної системи Zr–Ti [2, 3].

Титан знаходиться у тій самій групі таблиці Менделєєва, що і цирконій, і має з ним низку подібних характеристик, в першу чергу, високі міцність і корозійну тривкість. Сплави на основі бінарної системи Zr–Ti, додатково леговані ніобієм або танталом, які стабілізують високотемпературну ОЦК β -фазу за кімнатної температури, не тільки біосумісні, але і володіють низьким модулем Юнга (50...80 GPa і нижче [2–5]), наближеним до модуля Юнга кісткової тканини, що є необхідною умовою для матеріалів імплантів. Крім того, вони перспективні для виготовлення пружних елементів для потреб різних галузей машинобудування.

Проте отримати такі сплави і вироби з них традиційними металургійними методами (виплавлення зливків, їх багатостадійна термічна та термомеханічна обробки) енерговитратно і технологічно складно, а також пов'язано з втратами матеріалу (до 90%) під час переробки зливків у вироби необхідної форми. Подолати це можна, застосовуючи порошкові технології. Встановлено [6–8], що титанові сплави, одержані спіканням спресованих багатокомпонентних сумішей на основі порошку наводненого титану (гідриду титану), мають помітно вищі фізико-механічні характеристики, ніж отримані традиційно з титанового порошку. Водень за такого підходу є тимчасовою легувальною домішкою до титану і видаляється з металу під час вакуумного нагрівання і високотемпературного синтезу

сплавів, спричиняючи при цьому низку фазових перетворень, активуючи дифузійні процеси в порошкових системах і очищуючи титан від домішок кисню, хлору і вуглецю [7, 8]. Оскільки цирконій і титан взаємодіють з воднем подібно і мають подібні бінарні фазові діаграми з ним, припускали, що цей підхід придатний і для створення цирконієвих сплавів та сплавів на основі бінарної системи Zr–Ti з задовільними для практичного використання фізико-механічними характеристиками. Потенціал використання водню як тимчасового легувального елемента до цирконію і титану для отримання вказаних сплавів досліджували в проекті, що з 2011 р. виконувався в межах цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України “Водень в альтернативній енергетиці та новітніх технологіях”. Нижче викладено основні результати синтезу сплавів на основі цирконію і системи Zr–Ti з порошків гідридів цих металів.

Таблиця 1. Хімічний склад синтезованих сплавів (mass.%)

Zr	Ti	Nb	Sn
60	40	–	–
Основа	–	–	1,5
Основа	–	1	–
59,5	19	21,5	–
35	39,5	25,5	–

Методи досліджень. Вивчали синтез п’яти сплавів (табл. 1). Перший склад є модельним і, використовуючи його, встановили загальні закономірності синтезу бінарних сплавів Zr–Ti з порошкових сумішей гідридів цирконію і титану та визначили потенціал водню як тимчасового легувального елемента в цьому процесі. Сплави Zr–1Nb і Zr–1,5Sn використовують в ядерній енергетиці [1], а два сплави системи Zr–Ti–Nb є низькомодульними композиціями [4, 5], перспективними для виготовлення медичних ім-

плантатів, а також пружних елементів для машинобудування.

Як стартові матеріали вживали механічно подрібнені порошки наводнених йодидного цирконію (1,9 mass.% водню) і титанової губки ТГ-110 (3,5%). Така концентрація водню тут відповідала стану однофазних гідридів, наближаючись до стехіометрії ZrH₂ та TiH₂. Сплави виготовляли зі сумішей (у відповідних пропорціях) порошкових частинок вказаних гідридів, а також порошків ніобію та олова. Використовували відсіяні розмірні фракції частинок обох гідридів і ніобію менше 100 μm, а частинок олова – менше 200 μm. Для встановлення ролі водню в окремих експериментах сплав 60Zr–40Ti синтезували, використовуючи цирконієвий порошок, отриманий попереднім дегідруванням порошку гідриду цирконію визначених розмірів.

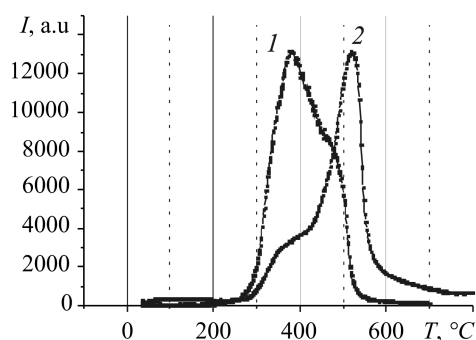
Порошкові суміші пресували при кімнатній температурі під тиском 640 МПа в циліндричні (діаметр 10 mm, висота 10 mm) та прямокутні (65×10×10 mm) зразки, які надалі нагрівали у вакуумній печі (початковий вакуум ~10⁻³ Pa) зі швидкістю 10°C/min до температур 1250...1350°C із подальшою ізотермічною витримкою 4 h для одночасного дегідрування, спікання частинок і формування хімічно і мікроструктурно однорідних сплавів в єдиному циклі. Фазовий склад матеріалу визначали методом рентгенівського дифракційного аналізу з використанням CuK_α-випромінювання. Фазові перетворення під час десорбції водню з гідриду цирконію досліджували методами високотемпературного рентгенівського аналізу, а об’ємні ефекти під час десорбції водню та температурні інтервали десорбції – методом високотемпературної дилатометрії і мас-спектрометрії. Структуру матеріалу вивчали методами оптичної та сканувальної електронної мікроскопії. Зміну густини зразків на різних стадіях нагрівання фіксували гідростатичним методом. На розтяг синтезовані сплави випробовували за кімнатної температури, щоб визначити механічні характеристики. Вміст водню і кисню в них встановлювали газоаналізатором ELTRA OH900.

Результати та їх обговорення. Сплави, створені методом пресування і вакуумного спікання багатокомпонентних (гетерогенних) порошкових сумішей, досягають потрібних для практичного використання фізико-механічних характеристик лише за умови отримання під час спікання хімічної і мікроструктурної однорідності та густини, максимально наближеної до теоретичних значень (97% і вище), зі збереженням на допустимому рівні кінцевого вмісту сторонніх домішок (в тому числі водню, а також кисню, вуглецю тощо). Для формування відповідних структурних станів сплавів, синтезованих з порошку гідриду цирконію та сумішей порошків гідридів цирконію і титану, порівнювали особливості процесів, що відбуваються під час нагрівання цих порошків.

Встановили, що фазові перетворення під час десорбції водню з пресованих порошків гідриду цирконію за їх вакуумного нагріву якісно подібні до раніше спостережуваних під час нагрівання гідриду титану [7], зокрема, TiH_2 і ZrH_2 виділяють водень, поступово перетворюючись у метали, а зниження концентрації водню в їх кристалічних ґратках призводить до послідовності фазових перетворень $MeH_2 \rightarrow \beta(OЦК) \rightarrow \alpha(ГПУ)$. У той же час температурні діапазони цих перетворень та десорбції водню для цирконію вищі на 150...200°C, ніж для титану, в аналогічних умовах нагрівання. За відносно повільного (7 K/min) нагріву у високому стартовому вакуумі (10^{-4} Pa) (рис. 1) інтенсивна десорбція водню під час перетворення $ZrH_2 \rightarrow Zr$ завершується при $\sim 800^\circ C$, а за перетворення $TiH_2 \rightarrow Ti$ – при $600^\circ C$. За швидшого нагрівання температура завершення десорбції водню для обох металів зміщується у бік вищих значень і закінчується процес з досягненням безпечного (щоб уникнути “водневої крихкості”) вмісту водню в матеріалах (менше 0,01%) за досить високих швидкостей нагрівання ($20^\circ C/min$ і вище) при температурах спікання 1250...1350°C.

Рис. 1. Температурна залежність інтенсивності десорбції водню під час нагрівання у вакуумі гідридів титану (1) та цирконію (2) зі швидкістю $7^\circ C/min$.

Fig. 1. Intensity of hydrogen desorption under vacuum heating of titanium hydride (1) and zirconium hydride (2). Heating rate $7^\circ C/min$.



Зниження концентрації водню в кристалічних ґратках обох металів призводить до значних об’ємних ефектів (усадки), а вище температурного інтервалу десорбції водню (приблизно з $800^\circ C$) їх обумовлює спікання частинок. Незважаючи на це, дилатометричні криві нагрівання пресованих порошків гідридів цирконію і титану суттєво різняться (рис. 2). Перші – деяким збільшенням лінійних розмірів (розпухання) на початковій стадії десорбції водню з появою на дилатометричній кривій характерного “горба”. Такий ефект пояснюють накопиченням у спресованих частинках ZrH_2 значної пружної енергії, пропорційної модулю Юнга гідриду цирконію (125...135 GPa [9]), що суттєво перевищує модуль Юнга цирконію (95 GPa). Термічне розширення під час нагрівання спресованих частинок ZrH_2 та їх стиск за початкового виходу водню порушують зчеплення між ними з зародженням мікротріщин та збільшенням пористості у них, внаслідок чого релаксує накопичена пружна енергія. Певну роль тут може відігравати і тиск водню в мікропустотах між спресованими частинками, внаслідок чого вони розсуваються. Навпаки, модуль Юнга гідриду титану значно менший (40...50 GPa [10]), через що

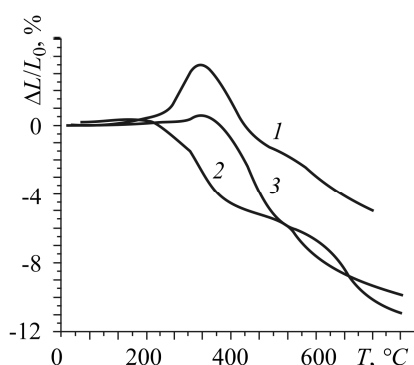


Рис. 2. Дилатометричні криві під час нагрівання спресованих порошків гідриду цирконію (1), гідриду титану (2) [7] і суміші $ZrH_2 + TiH_2$ (3). Швидкість нагрівання $7^\circ C/min$.

Fig. 2. Dilatometric heating curves of ZrH_2 (1), TiH_2 (2) [7] compacts and compacted $ZrH_2 + TiH_2$ (3) blend. Heating rate $7^\circ C/min$.

дисперсності виявили, що, використовуючи гідридний порошок, вдається досягти вищої густини спеченого з нього технічно чистого цирконію, ніж коли вживати звичайний (ненаводнений) порошок цирконію. Густина зразків технічно чистого цирконію, отриманого спіканням гідриду, $6,33...6,36 \text{ g/cm}^3$ (тобто більше 98% від теоретичного значення), а після спікання порошку цирконію – лише $6,20 \text{ g/cm}^3$ (96,8%). Отже, водень активує спікання гідриду цирконію так само, як і гідриду титану [7]. Причини цього такі: активація дифузії через збільшення дефектності кристалічної структури внаслідок фазового перетворення $ZrH_2 \rightarrow Zr$ і об'ємних ефектів зі зниженням концентрації водню, а також підвищеної концентрації рівноважних вакансій навіть за незначного вмісту водню в кристалічній ґратці різних металів [11].

Оскільки водень з гідриду цирконію десорбує при температурах, на $150...200^\circ C$ вищих, ніж для гідриду титану, то його позитивний вплив на систему порошкових частинок залишається за вищих температур, що пришвидшує дифузійні процеси, які визначають спікання і хімічну гомогенізацію гетерогенної порошкової системи.

Перевагу порошку гідриду цирконію над порошком цирконію підтверджено під час синтезу сплаву $60Zr-40Ti$. Сплав, отриманий спіканням скомпактованої суміші двох гідридів, володів хімічною і мікроструктурною однорідністю та помітно вищою густиною ($\sim 98...98,5\%$ від теоретичного значення) в усьому інтервалі тисків компактування $320...960 \text{ MPa}$ (рис. 3), ніж сплав, одержаний спіканням в аналогічних умовах суміші цирконію з порошком гідриду титану. Отже, разом використовуючи порошки двох гідридів, можна посилити позитивний вплив водню на процеси спікання і забезпечити однорідну мікроструктуру сплавів.

Слід підкреслити, що вміст водню в спечених металах і сплавах знижувався нижче гранично допустимого рівня як для титану (0,01%), так і цирконію (0,005%), становлячи $\sim 0,003\%$, що дає можливість уникати "водневої крихкості". Водень, який виходить з кристалічної ґратки на поверхню металів у високоактивному атомарному стані, має суттєво вищий потенціал для очищення металів від низки домішок, ніж водень у звичайному молекулярному стані. Зокрема, доведе-

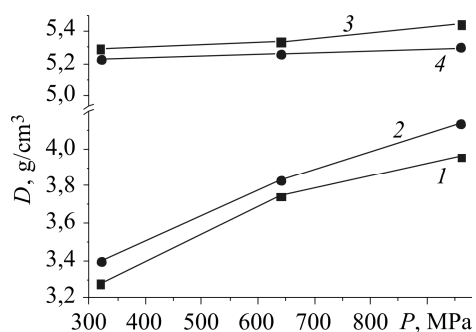
пружна енергія, накопичена в пресованих зразках, є меншою, тому подібних процесів під час нагрівання спресованих частинок гідриду титану не виявили. Мікротріщини в об'ємі зразків гідриду цирконію, спричинені цим ефектом, перешкоджають досягненню під час спікання значень густини, близьких до теоретичних, але цей негативний вплив можна мінімізувати. Забезпечити потрібну густину можна двома шляхами: використовуючи менші за розмірами частинки гідриду цирконію ($40 \mu m$ і менше), через що зменшуються розміри мікротріщин і порожот між частинками, які легко залікувати з досягненням високих температур; або додаючи до гідриду цирконію порошки гідриду титану (рис. 2), ніобію або олова під час синтезу відповідних сплавів.

Під час попередніх порівняльних експериментів спікання при $1250^\circ C$ порошків гідриду цирконію та цирконію однакової

но відновлення ним оксиду титану на поверхні частинок гідриду титану з утворенням водяної пари, яка виділяється з пресованих порошків [7, 8], через що вміст кисню в спечених титанових сплавах знижується. Внаслідок впливу водню вміст кисню в різних спечених титанових сплавах становив 0,13...0,20% [8], що допустимо для титану (0,2%). Оскільки активність цирконію до кисню вища, ніж титану, питання очищення гідриду цирконію атомарним воднем від поверхневого оксиду дискусійне, але під час нагрівання останнього також одночасно із десорбцією водню виділяється водяна пара. Це свідчить, що в будь-якому випадку водень, що виділяється з гідриду цирконію, дещо очищатиме інші, крім цирконію, компоненти суміші. Не зважаючи на те, що вміст кисню в спечених сплавах цирконію був у межах 0,20...0,30% (тобто вищий, ніж у сплавах титану), він є порівнянним з допустимими нормами для деяких цирконієвих сплавів (гранична допустима межа від 0,09...0,16 [12] до 0,25...0,3%, [13]).

Рис. 3. Вплив типу порошків на густину скомпактованих за різних тисків зразків (1 – ZrH₂ + TiH₂; 2 – Zr + TiH₂) та сплаву 60Zr–40Ti, отриманого їх спіканням при 1250°C (3 – ZrH₂ + TiH₂; 4 – Zr + TiH₂).

Fig. 3. Influence of powder types on green density of powder compacts (1 – ZrH₂ + TiH₂; 2 – Zr + TiH₂) and density of 60Zr–40Ti alloy sintered at 1250°C (3 – ZrH₂ + TiH₂; 4 – Zr + TiH₂).



Враховуючи перевагу гідриду цирконію над порошком цирконію в активації дифузійних процесів під час спікання і формування сплавів, далі досліджували винятково порошок гідриду цирконію. З його допомогою синтезували два бінарні сплави – Zr–1Nb та Zr–1,5Sn, кожен з яких мав свої особливості. Однорідна структура першого формується лише твердофазним шляхом і залежить від ніобію, дифузійне розчинення частинок якого в цирконії до температур, нижчих від 1000°C, практично не фіксували. За неперервного нагрівання (швидкість 10°C/min) гетерогенної системи частинок гідриду цирконію і ніобію хімічна гомогенізація розвивається при температурах ~1250°C, тобто за суттєво вищих, ніж інтервал десорбції водню, і помітно ніобій дифундує вже в практично повністю дегідровану цирконієву матрицю. Через повільне дифузійне розчинення його частинок в цирконієвій матриці досягти повної хімічної однорідності під час синтезу сплаву Zr–1Nb складно. Для цього використовують дисперсні частинки ніобію (із середнім розміром, суттєво меншим 100 μm) та тривалі (не менше 4 h) витримки при температурі не нижче 1250°C, що дає можливість сформувати однорідний матеріал (рис. 4a) з густиною 99% від теоретичного значення.

Навпаки, під час синтезу сплаву (Zr–1,5Sn) забезпечити його хімічну однорідність не так складно, проте важливо досягнути низького об'ємного вмісту пор. Частинки олова в стартовій порошковій суміші плавляться при 231°C, що спричиняє мікроструктурну еволюцію під час нагрівання ще до температур десорбції водню. Тому початкові етапи формування сплаву з такої суміші відбуваються в присутності рідкої фази. На наступних стадіях нагрівання з тією ж швидкістю 10°C/min система гомогенізується досить швидко і одночасно з десорбцією водню. Вже при 550°C рідке олово повністю взаємодіє з продуктами часткового дегідрування гідриду, при цьому утворюється низка твердих інтерметалідних фаз Zr–Sn з високими точками плавлення, а на місці крапель олова з'являються порожнечі, розміри яких порівнянні з його вихідними частинками. Отже, вже на почат-

кових стадіях десорбції водню і перетворення $ZrH_2 \rightarrow Zr$ дифузія в системі частинок гідриду цирконію і крапель олова активується, що пришвидшує гомогенізацію порівняно зі системою розплавленого олова з цирконієм [14]. Повністю хімічно однорідний сплав Zr–1,5Sn швидко формується твердофазним шляхом вже при 1250°C (тобто після десорбції водню), але в його структурі навіть за тривалого спікання зберігаються відносно великі пори, що утворилися під час реакції рідкого олова з частинками гідриду цирконію на стадії нагрівання. Зменшуючи розміри частинок олова, знижували об'ємну частку пор і отримували відносну густину 97,3% (рис. 4b).

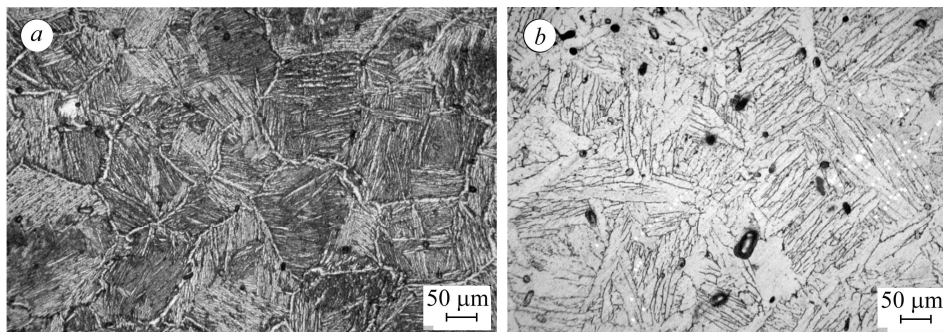


Рис. 4. Мікροструктура сплавів Zr–1Nb (a) та Zr–1,5Sn (b), синтезованих при 1250°C, 4h.

Fig. 4. Microstructure of Zr–1Nb (a) and Zr–1.5Sn (b) alloys synthesized at 1250°C for 4 h.

Сформувати потрібні сплави системи Zr–Ti–Nb з необхідними характеристиками досить важко перш за все через складніші процеси, температурні межі яких частково або повністю перекриваються під час нагрівання (десорбція водню з двох гідридів, хімічна гомогенізація системи та спікання частинок). За нагріву таких порошкових систем фазові перетворення $ZrH_2 \rightarrow Zr$ і $TiH_2 \rightarrow Ti$ з десорбцією водню відбуваються до температури 1000°C. Активовані воднем частинки цирконію і титану дають поштовх для інтенсивного розвитку взаємної дифузії між ними, в той час як частинки ніобію в цьому температурному інтервалі ще відносно інертні для розвитку дифузійних процесів. Внаслідок активної дифузії між частинками титану і цирконію і необмеженої взаємної їх розчинності ці елементи в чистому вигляді зникають вже на стадії неперервного нагрівання до 1000°C з формуванням бінарної матриці Zr–Ti з широким спектром локальних концентрацій. Водночас ніобій надзвичайно повільно дифундує у сформовані бінарні сплави Zr–Ti (рис. 5a), насичуючи їх до концентрації не вище 1...2%, а зустрічна дифузія титану і цирконію в частинки ніобію взагалі відсутня.

Лише з підвищенням температури до 1250°C взаємна дифузія між частинками ніобію та матрицею Zr–Ti пришвидшується достатньо, щоб сформувати повністю однорідні сплави Zr–Ti–Nb обох досліджених складів за ізотермічної витримки 4 h (рис. 5b). Вміст ніобію 21,5 та 25,5% задовільний, щоб стабілізувати за кімнатної температури однофазний ОЦК β-стан в обох сплавах відповідно до фазової діаграми. Проте надзвичайно важливо знизити в них об'ємну частку залишкових пор, яка є підвищеною (6...9%). Причиною високої пористості є ефект Френкеля під час розвитку взаємної дифузії трьох металів. Аналіз результатів дифузійної рухливості цих металів при 1250°C (табл. 2) свідчить, що тут швидкість дифузії титану, цирконію та ніобію приблизно однакова, за винятком дифузії титану і цирконію в ніобій, яка нижча на 4–6 порядків. Це узгоджується з поданими експериментальними результатами, згідно з якими саме ніобій є елементом, градієнт концентрації якого зникає в останню чергу під час хімічної гомогенізації

системи. Встановлено також (табл. 2), що найбільше ефект Френкеля повинен проявлятися в парі титан–ніобій, саме тому густина сплаву 35Zr–39,5Ti–25,5Nb, в якому кількість пар Ti–Nb більша, нижча (91%, тобто 9% залишкових пор), ніж сплаву 59,5Zr–19Ti–21,5Nb (94%, 6% пор).

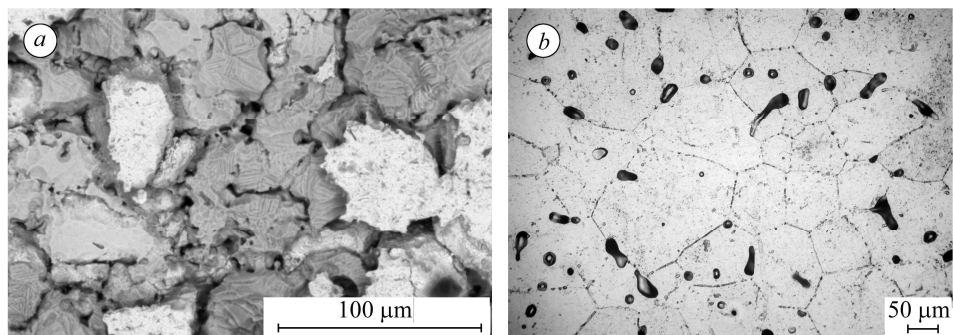


Рис. 5. Мікроструктура пресованих порошків після десорбції водню, що демонструє сформовану бінарну матрицю Zr–Ti зі світлими ніобієвими частинками в ній (а) та сплаву 59,5Zr–19Ti–21,5Nb, синтезованого при 1250°C (b).

Fig. 5. Microstructure of powder compacts after dehydrogenation completed showing created binary Zr–Ti matrix with bright niobium particles (a) and microstructure of 59.5Zr–19Ti–21.5Nb alloy synthesized at 1250°C (b).

Таблиця 2. Взаємна дифузійна рухливість (m^2/s) металів у системі Zr–Ti–Nb при 1250°C [15]

Самодифузія Ti: $2 \cdot 10^{-12}$	Самодифузія Zr: $8 \cdot 10^{-13}$
Ti в Zr: $5 \cdot 10^{-13}$	Zr у Ti: $3,9 \cdot 10^{-12}$
Ti в Nb: $3,2 \cdot 10^{-18}$	Nb у Ti: $1,4 \cdot 10^{-12}$
Zr в Nb: $1 \cdot 10^{-17}$	Nb у Zr: $5 \cdot 10^{-13}$

Підвищення температури спікання до 1350°C, щоб знизити об'ємну частку пор, принципово не змінило ситуації, густина обох сплавів системи Zr–Ti–Nb збільшилась лише приблизно на 1% – до 92 та 95%.

Таблиця 3. Основні характеристики сплавів, синтезованих при 1250°C, 4h

Склад, mass. %	Відносна густина, %	$\sigma_{0,2}$, σ_B		δ , %
		МПа		
60Zr–40Ti	98	981	1058	8,8
Zr–1,5Sn	97,3	475	561	12...13
Zr–1Nb	99	512	605	14...19
26Zr–55,5Ti–18,5Nb	91	603	630	6,6...8,1
51Zr–31Ti–18Nb	94	664	696	4,3...7,8
51Zr–31Ti–18Nb (гарячедеформований)	100	930	1135	14,3

Критерієм можливості практичного застосування сплавів, створених за описаною технологією з використанням гідридних порошків, є їх достатній комплекс механічних характеристик (табл. 3). Незважаючи на залишкові пори і дещо підвищений вміст кисню, синтезовані сплави продемонстрували механічні характеристики на розтяг на рівні відповідних сплавів, одержаних традиційним методом литва і гарячого деформування виливків [1]. Це свідчить про перспективність цього гідридного підходу не тільки для створення сплавів на основі цирконію, але і для переробки відходів цирконієвого виробництва шляхом їх гідрування, переведення в порошок, і подальшого спікання таких порошків для отримання як напівфабрикатів сплавів, так і виробів певної геометричної форми.

Оскільки отримані спіканням сплави Zr–Ti–Nb ще зберігають значну пористість, то додатково підвищити комплекс їх механічних характеристик можна, знижуючи об'ємну частку пор методами гарячої деформації. Для перевірки потенціалу підвищення цих характеристик сплав 59,5Zr–19Ti–21,5Nb після спікання піддавали гарячій деформації шляхом вальцювання. Після оптимізації режимів вальцювання досягли практично безпористого стану, внаслідок чого суттєво поліпшилися характеристики і міцності, і пластичності матеріалу (табл. 3). Отже, додаткова гаряча деформація спечених сплавів доцільна, коли треба гарантовано підвищити характеристики міцності і пластичності виробів, що працюють в умовах критичних навантажень.

ВИСНОВКИ

Порошкові гідриди цирконію і титану успішно використано для синтезу сплавів різних систем легування. Фазові перетворення і процеси, що відбуваються під час вакуумного нагрівання обох гідридів, подібні. Водень як тимчасовий легувальний елемент до металів підвищує дефектність кристалічної структури за перетворення гідрид–метал і активує дифузію в порошкових системах, а також знижує вміст домішок у кінцевих сплавах.

Однорідні сплави 60Zr–40Ti, Zr–1Nb, Zr–1,5Sn з невеликою часткою залишкових пор сформовано безпосередньо під час спікання порошкових сумішей на основі гідридів цирконію і титану. Так отримано однорідні сплави системи Zr–Ti–Nb із однофазною ОЦК структурою, проте в спечених при 1250...1350°C матеріалах залишається 5...9% пор через ефект Френкеля. Повністю безпористу структуру одержано додатковою гарячою деформацією. Структурним станам усіх синтезованих сплавів притаманні високі комплекси механічних характеристик, порівнянні з властивостями відповідних сплавів, створених традиційними методами литва і кування.

РЕЗЮМЕ. Исследованы синтез сплавов на основе циркония и системы Zr–Ti с использованием порошковых гидридов циркония и титана. Здесь водород является временной легирующей добавкой к этим металлам, удаляясь из них при вакуумном нагреве и вызывая при этом ряд фазовых превращений, что активировывает процессы спекания и химической гомогенизации порошковых систем. Далее его концентрация в синтезированных таким образом сплавах снижается до безопасного уровня. Разработаны режимы получения микроструктурно однородных сплавов с небольшим количеством остаточных пор. Механические свойства созданных сплавов соответствуют полученным по традиционным технологиям.

SUMMARY. The processes of synthesis of zirconium- and Zr–Ti-based alloys using zirconium hydride and titanium hydride powders were studied. In the present approach, hydrogen is a temporary alloying addition to those metals. Hydrogen is evacuated from materials under vacuum heating causing certain phase transformations and activation of sintering and chemical homogenization of powder systems. After positive influence on the material, hydrogen concentration in synthesized alloys decreases to the safe levels. The processing regimes are developed that provide the formation of uniform nearly dense alloys which mechanical properties correspond to those produced by the conventional approaches.

1. Заводчиков С. Ю., Зуев Л. Б., Котрехов В. А. Металловедческие вопросы производства изделий из сплавов циркония. – Новосибирск: Наука, 2012. – 256 с.
2. Niinomi M. Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods // *Sci. and Techn. Adv. Mat.* – 2003. – 4. – P. 445–454.
3. Niinomi M. Biologically and Mechanically Biocompatible Titanium Alloys // *Materials Transactions.* – 2008. – 49, № 10. – P. 2170–2178.
4. Влияние инициируемой деформацией $\beta \rightarrow \omega$ превращения на механическое поведение β -сплавов титана и циркония / И. А. Скиба, О. П. Карасевская, Б. Н. Мордюк, П. Е. Марковский, В. Н. Шиванюк // *Металлофизика и новейшие технологии.* – 2009. – 31, № 11. – С. 1573–1586.
5. Timoshevskii A. N., Yablonovskiy S., and Ivasishin O. M. First-principles calculations atomic structure and elastic properties of Ti–Nb alloys // *Functional Mat.* – 2012. – 19, № 2. – С. 266–271.
6. Производство титановых сплавов и деталей экономичным методом порошковой металлургии для широкомасштабного промышленного применения / О. М. Ивасишин, Д. Г. Саввакин, К. А. Бондарева, В. С. Моксон, В. А. Дузь // *Наука та інновації.* – 2005. – № 2. – С. 45–57.
7. Ивасишин О. М., Саввакин Д. Г., Гуменяк Н. М. Дегидрирование порошкового гидрида титана и его роль в активации спекания // *Металлофизика и новейшие технологии.* – 2011. – 33, № 7. – С. 899–917.
8. Role of surface contamination in titanium PM / O. M. Ivasishin, D. G. Savvakina, M. M. Gumenyakov, and A. B. Bondarchuk // *Key Eng. Mat.* – 2012. – 520. – P. 121–132.
9. Thermal and mechanical properties of zirconium hydride / S. Yamanaka, K. Yoshioka, M. Uno, M. Katsura, H. Anada, T. Matsuda, and S. Kobayashi // *J. Alloys and Comp.* – 1999. – 293–295. – P. 23–29.
10. Mechanical properties of titanium hydride / D. Setoyama, J. Matsunaga, H. Muta, M. Uno, and S. Yamanaka // *J. Alloys and Comp.* – 2004. – 381. – P. 215–220.
11. Fukai Y. Formation of superabundant vacancies in M–H alloys and some of its consequences: a review // *J. Alloys and Comp.* – 2003. – 356–357. – P. 263–269.
12. ASTM Specification B811-02.
13. ASTM Specification B752, Grades 702C and 705C.
14. Studnitzky T. and Schmid-Fetscher R. Phase formation and reaction kinetics in M±Sn systems (M = Zr, Hf, Nb, Ta, Mo) // *Z. Metallkd.* – 2002. – 93, № 9. – P. 894–903.
15. DICTRA software database.

Одержано 20.04.2015