

PACSnumbers: 61.43.Gt, 61.72.Ff, 64.70.kd, 66.30.je, 81.05.Rm, 81.20.Ev, 81.40.Vw, 81.70.Pg

Особливості об'ємних ефектів при нагріванні пресованого порошку гідриду цирконію

О. М. Івасишин, О. П. Карасевська, Д. Г. Саввакін, М. М. Гуменьяк,
Я. І. Мельник, О. О. Стасюк

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Академіка Вернадського, 36,
03142 Київ, Україна*

Досліджено об'ємні ефекти та еволюцію структури пресованого порошку наводненого цирконію при вакуумному нагріванні. Встановлено, що пружня енергія, накопичена в спресованому ансамблі частинок ϵ -гідриду цирконію, релаксує в процесі десорбції водню під час нагрівання пресовок, що супроводжується збільшенням їхнього об'єму із появою додаткових порожнин і тріщин між частинками. Релаксація накопиченої енергії відбувається завдяки об'ємним ефектам фазових перетворень при десорбції водню, зокрема, при $\epsilon \rightarrow \delta$ -перетворенні. Це викликає виникнення додаткових напружень у системі, які стають причиною порушення зв'язку між спресованими частинками і вивільнення енергії, накопиченої при пресуванні. Запропоновано шляхи зменшення цього ефекту, які забезпечують одержання при спіканні цілісних зразків цирконію без тріщин у мікроструктурі.

Ключові слова: порошки, гідрид цирконію, водень, фазові перетворення, об'ємні ефекти.

The volume changes and microstructure evolution of ϵ -zirconium hydride powder compacts upon vacuum heating are studied. As determined, the elastic energy accumulated in compacted powder ensemble relaxes upon heating

Corresponding author: Olga Pavlivna Karasevska
E-mail: karas@imp.kiev.ua

*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
Academician Vernadsky Blvd., Bldg. 36, UA-03142 Kyiv, Ukraine*

Please cite this article as: O. M. Ivasishin, O. P. Karasevska, D. G. Savvakina, M. M. Humenyak, Ya. I. Melnyk, and O. O. Stasiuk, Features of Volume Effects under a Heating of Compacted Powder of Zirconium Hydride, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 38, No. 11: 1527–1540 (2016) (in Ukrainian), DOI: 10.15407/mfint.38.11.1527.

and hydrogen desorption leading to increase in compact volume and appearance of voids and cracks between particles. The energy relaxation due to volume changes upon phase transformations on hydrogen evacuation, especially, upon $\epsilon \rightarrow \delta$ -phase transformation. This phenomenon results in formation of additional stresses in compacted powder, which induces relaxation of stresses preliminary accumulated under compaction. The ways for minimization of compact swelling upon heating are proposed; solid sintered zirconium samples without cracks are obtained.

Keywords: powders, zirconium hydride, hydrogen, phase transformations, volume changes.

Исследованы объёмные эффекты и эволюция структуры спрессованного порошка ϵ -гидрида циркония при нагреве в вакууме. Установлено, что накопленная в спрессованном ансамбле частиц упругая энергия релаксирует при десорбции водорода во время нагрева, что сопровождается увеличением объёма прессовок и появлением пустот и трещин между частицами. Релаксация накопленной энергии происходит благодаря объёмным эффектам фазовых превращений при десорбции водорода, в частности, при $\epsilon \rightarrow \delta$ -фазовом превращении. Это вызывает появление дополнительных напряжений в системе, которые становятся причиной высвобождения упругой энергии, накопленной при прессовании. Предложены способы уменьшения этого эффекта, что обеспечивает получение при спекании целостных образцов циркония без трещин в микроструктуре.

Ключевые слова: порошки, гидрид циркония, водород, фазовые превращения, объёмные эффекты.

(Отримано 11 жовтня 2016 р.)

1. ВСТУП

Цирконійові стопи, завдяки достатньо високій міцності, корозійній стійкості і малому поперечному перерізу поглинання теплових нейтронів атомами Цирконію, широко використовуються в ядерній енергетиці для створення конструкційних елементів ядерних реакторів [1]. Цирконій також використовується для виготовлення матеріалів медичного призначення: багатокомпонентні стопи різного складу на основі системи цирконій–титан при необхідних характеристиках міцності мають модуль Юнга, знижений до 40–60 ГПа [2, 3], що є критерієм їх використання в якості медичних імплантів. З цієї ж причини стопи системи цирконій–титан мають перспективу використання в якості пружних елементів в різних галузях техніки.

Одержання виробів зі стопів цирконію можливе за порошковим методом, що включає пресування порошків в заготовки потрібної форми та подальше спікання у вакуумі. При цьому перспективним є використання наводненого порошку цирконію (або гідриду цирконію ZrH_2 при максимальній концентрації водню) замість порош-

ку цього металу. Раніше на прикладі титанових стопів різного складу було показано [4, 5], що ці матеріали із достатніми для практичного використання комплексами механічних характеристик можна одержувати з багатокомпонентних порошкових сумішей на основі наводненого титану (гідриду титану) з додаванням леґувальних порошків. В такому методі водень відіграє роль тимчасової леґувальної домішки до металу, змінюючи його фазовий склад і фізико-механічні властивості, що уможливорює необхідним чином впливати на процес формування однорідних стопів з гетерогенних порошкових сумішей. Водень визначає специфічну структуру спресованого ансамблю наводнених порошкових частинок, а при вакуумному нагріванні він залишає кристалічну ґратницю металу, активуючи дифузійні процеси і очищаючи метал від ряду домішок втілення (Оксиген, Карбон, Хлор). Це інтенсифікує процес спікання, забезпечуючи формування бажаної структури і досягнення необхідних властивостей спечених стопів, а після свого позитивного впливу водень практично повністю видаляється з матеріалу, не погіршуючи його кінцевих характеристик.

Пізніше було показано, що подібний метод також можна успішно використати для одержання стопів цирконію, використовуючи порошок гідриду цирконію [6]. Фазові перетворення і процеси, що відбуваються при нагріванні і спіканні наводнених порошків цирконію і титану, є подібними. Фазові перетворення і об'ємні ефекти при виході водню з кристалічної ґратниці обох металів збільшують дефектність їх структури, що активує дифузю в порошкових системах, позитивно впливаючи на процеси спікання як титанових, так і цирконійових стопів.

В той же час, використання порошкового гідриду цирконію (ZrH_2) виявило суттєву проблему, відсутню для порошкового гідриду титану (TiH_2). При нагріванні пресованого гідриду цирконію спостерігається особливий об'ємний ефект із значним збільшенням об'єму зразків [6] та появою в них макротріщин. Цей ефект має вкрай негативні наслідки, оскільки тріщини в більшості випадків зберігаються при подальшому високотемпературному спіканні, заважаючи одержанню цілісних виробів, а мікроструктура, що містить крупні пори, не забезпечує достатніх механічних характеристик одержаних цирконійових стопів.

Розуміння причин цього об'ємного ефекту уможливить мінімізувати або взагалі позбутися його, що важливо для формування цирконійових стопів з необхідними властивостями і цілісних виробів із порошку наводненого цирконію. Метою даної роботи було дослідити особливості процесів, що відбуваються при пресуванні та нагріванні порошкового гідриду цирконію, і шляхом їх порівняння з особливостями раніше дослідженого гідриду титану встановити причини специфічних об'ємних ефектів спресованого ансамблю ча-

стинок гідриду цирконію для досягнення бажаної мікроструктури і властивостей спечених стопів.

2. МАТЕРІАЛИ І ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИКИ

В якості вихідного матеріалу використовували йодидний цирконій, наводнений в лабораторних умовах за раніше визначеними режимами, що забезпечують досягнення концентрації водню в металі, наближену до максимально можливих значень ($\cong 64\text{--}66$ ат.%). Згідно даних рентгенівської аналізи, наводнений матеріал був однофазним гідридом цирконію (ZrH_2). Гідрид механічним чином подрібнювали в порошок, в роботі використовували відсіяну розмірну фракцію частинок менше 100 мкм, в окремих експериментах — розмірні фракції менше 50 мкм та 50–100 мкм. Розподіл за розмірами частинок в межах відсіяних фракцій визначали лазерним аналізатором частинок Malvern Mastersizer 2000E. Для визначення ролі водню в процесах пресування і спікання в ряді експериментів порошок гідриду цирконію виділених розмірів частково дегідрували шляхом нагрівання у вакуумі, після чого досліджували поведінку таких частинок при пресуванні та спіканні.

Порошки пресували за кімнатної температури при тиску 640 МПа в циліндричні (діаметер 10 мм, висота 10 мм) та прямокутні ($65 \times 10 \times 10$ мм³) зразки, які нагрівали у вакуумній печі (вихідний рівень вакууму $\cong 10^{-3}$ Па) зі швидкістю $10^\circ\text{C}/\text{хв.}$ до температури 1250°C із подальшою ізотермічною витримкою впродовж 4 годин для одночасного проведення дегідрування і спікання частинок. Фазовий склад матеріалу визначався методом рентгенівської дифракційної аналізи з використанням CuK_α -випромінення. Об'ємні ефекти і газовиділення в процесі неперервного нагрівання пресованого порошку ZrH_2 до температури $1200\text{--}1250^\circ\text{C}$ досліджували з використанням високотемпературного дилатометричного комплексу, поєднаного з мас-спектрометром [7]. Структура матеріалу досліджувалася методами оптичної та сканувальної електронної мікроскопії.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

При нагріванні гідриду цирконію в задіяних експериментальних умовах (швидкість нагрівання та вихідний рівень вакууму) десорбція водню починається приблизно з 300°C , а завершується вище 800°C , після чого матеріал являє собою вже практично зневоднений цирконій. Для гідриду титану раніше встановлений температурний інтервал виділення водню є досить близьким (від 300 до $650\text{--}700^\circ\text{C}$). Об'ємні ефекти, що спостерігаються під час нагрівання пре-

сованого порошку гідриду цирконію і десорбції з нього водню зображено на рис. 1 (крива 1). До 300°C відбувається типове термічне розширення пресовок гідриду цирконію за лінійним законом, а вище 500°C — усадка внаслідок добре відомих ефектів десорбції водню і потім спікання порошкових частинок. При цьому характерною особливістю дилатометричних кривих гідриду цирконію (рис. 1, крива 1), що принципово відрізняє його від гідриду титану (крива 2), є об'ємний ефект в температурному інтервалі 350–500°C із значним збільшенням (близько 3%) лінійних розмірів пресовок, в той час як в інших температурних інтервалах об'ємні ефекти двох гідридів є подібними. Внаслідок цього ефекту усадка гідриду цирконію спостерігається лише з температури 500°C, затримуючись по відношенню до температури початку усадки гідриду титану.

Саме фізичні процеси, що відбуваються в спресованому ансамблі частинок гідриду цирконію при 350–500°C, викликають вказаний об'ємний ефект, причини якого досліджуються в даній роботі. Оскільки збільшення об'єму пресовок спостерігається на початкових стадіях десорбції водню, а саме, за температур, коли інтенсивність виділення водню різко зростає, логічно розглянути зв'язок між цими

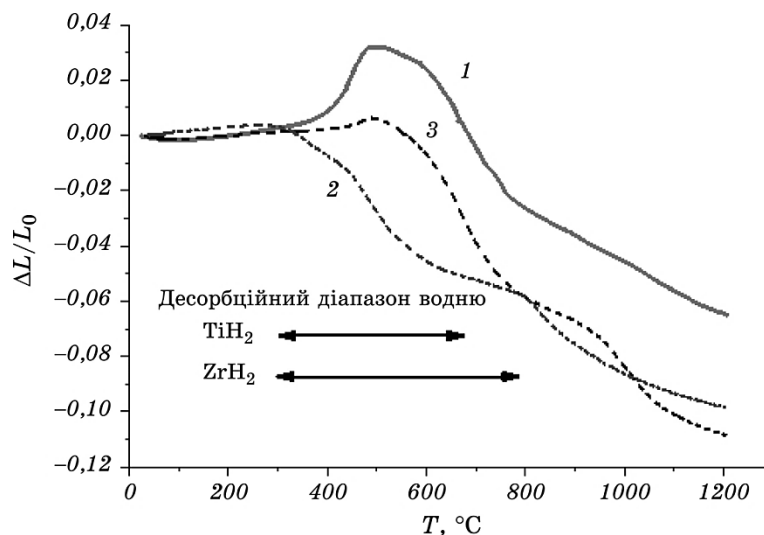


Рис. 1. Дилатометрична крива нагрівання (вакуум, швидкість 7°C/хв.) спресованого порошку гідриду цирконію (1). Для порівняння наведено відповідні криві гідриду титану (2) і суміші двох гідридів (3). Стрілками показані температурні інтервали десорбції водню для обох гідридів.

Fig. 1. Dilatometric heating curve (rate of 7°C/min, vacuum) of compacted hydrogenated zirconium powder (1). Corresponding curves for titanium hydride powder (2) and blend of two hydrides (3) are shown for comparison. Arrows show temperature ranges of hydrogen desorption.

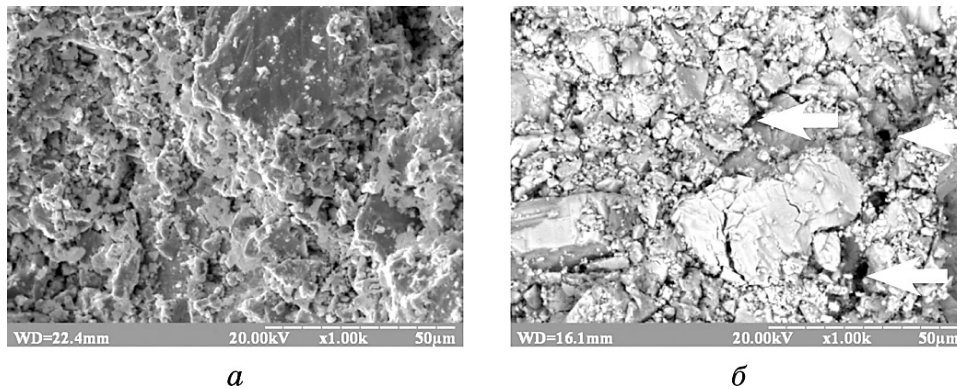


Рис. 2. Мікроструктура пресованого порошку гідриду цирконію (*а*) та поява в ній характерних крупних тріщин (показані стрілками) після нагрівання до 650°C (*б*) — температури активного розвитку десорбції водню.

Fig. 2. Microstructure of initial zirconium hydride (*a*) compact and formation of cracks between powder particles after development of hydrogen desorption upon heating to 650°C (*b*).

процесами. Дослідження мікроструктури пресовок (рис. 2) після нагрівання до різних температур показало, що збільшення їх загального об'єму (зафіксоване по росту лінійних розмірів, рис. 1) відбувається завдяки розсуванню спресованих частинок і появі крупних тріщин шириною декілька мікронів між окремими блоками частинок (рис. 2, б). Така трансформація мікроструктури чітко проявляється вже після нагрівання до температур активного розвитку десорбції водню (500–650°C), але ще до її завершальних стадій. В протилежність цьому, для гідриду титану мікроструктурні зміни з розтріскуванням пресованого ансамблю частинок не спостерігалися навіть після нагрівання до температури 700°C, при якій десорбція завершується.

Отже, можна стверджувати, що при активному розвитку десорбції водню у спресованому ансамблі порошкових частинок гідриду цирконію відбувається певна еволюція мікроструктури із порушенням контактів між частинками та збільшенням об'єму пустот між ними.

Додаткові експерименти показали, що даний ефект є анізотропним по відношенню до напрямку дії сили пресування частинок ZrH_2 (рис. 3). Дилатометричні дослідження зразків, вирізаних вздовж трьох взаємно перпендикулярних осей із спресованої прямокутної заготовки, свідчать, що об'ємний ефект із збільшенням на 4% лінійних розмірів спостерігається при 350–500°C лише в напрямку дії сили пресування і практично відсутній для напрямів, що лежать в перпендикулярній площині. Відповідно, при подальшому підвищенні температури величини лінійної усадки вздовж напрямку дії сили пресування і в площині, перпендикулярній цьому напрямку, істотно

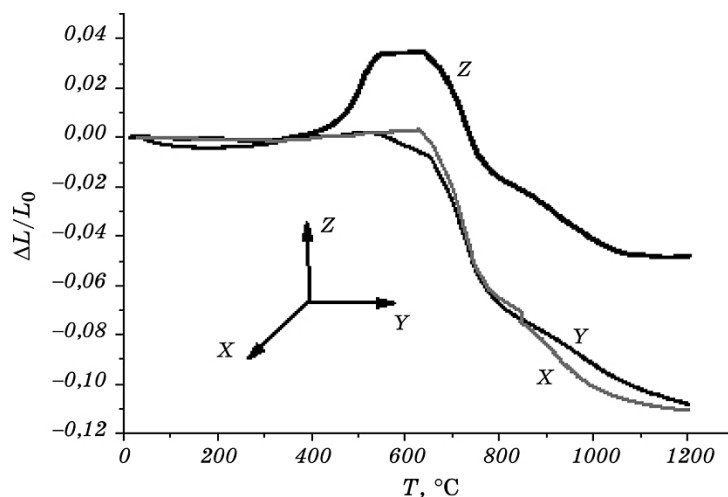


Рис. 3. Дилатометричні криві нагрівання зразків гідриду цирконію, що вирізані з пресованої заготовки вздовж 3-х взаємно перпендикулярних осей. Вісь Z відповідає напрямку дії сили пресування.

Fig. 3. Dilatometric curves for samples derived from compacted zirconium hydride powder along three perpendicular directions. Z axis is parallel to direction of compacting force.

відрізняються. Отже, причина цього об'ємного ефекту пов'язана з механічною дією сили стискання на систему частинок гідриду цирконію.

Під час пресування в ансамблі частинок відбуваються складні процеси, що включають взаємне переміщення частинок із збільшенням щільності їх упаковки, їх пружну та пластичну деформацію та руйнування на фрагменти під дією прикладеної сили. В таблиці 1 порівнюються основні властивості гідриду цирконію з властивостями гідриду титану та металевого цирконію. Гідридні частинки, які мають невисоку міцність та пластичність, близьку до нульової (табл. 1), при збільшенні тиску починають руйнуватися на фрагменти вже при мінімальних ступенях деформації. Руйнуванню піддаються в першу чергу ті частинки, розташування яких між найближчими сусідами веде до виникнення локальних напружень, більших від межі міцності. Утворення фрагментів і їхнє взаємне переміщення веде до релаксації напружень в системі. Проте, враховуючи нерівномірність розподілу локальних напружень, в порошковій системі завжди присутні деформовані частинки та їх деформовані фрагменти. Спресований ансамбль частинок характеризується пружною енергією, накопиченою під час пресування. Згідно з Гуковим законом, пружна енергія U , накопичена при деформуванні, пропорційна модулю Юнга E матеріялу:

$$U = \frac{ES}{L} \frac{\Delta L^2}{2} \text{ або } U = \frac{ESL}{2} \left(\frac{\Delta L}{L} \right)^2, \quad (1)$$

де S — поперечний переріз тіла, що деформується, L — його довжина, ΔL — зміна довжини тіла при деформації. Отже, при однакових ступенях відносної деформації $\Delta L/L$ величина накопиченої пружної енергії буде тим більшою, чим більше модуль Юнга деформованого матеріалу. Зрозуміло, що, використовуючи дану формулу, досить складно визначити енергію, накопичену в спресованому ансамблі порошкових частинок, оскільки вони мають неправильну форму, різні розміри і хаотичне розташування. Проте, можна стверджувати, що при однакових ступенях пружної деформації матеріал з вищим модулем Юнга, тобто ансамбль спресованих частинок гідриду цирконію (табл. 1), має накопичувати значно більшу потенціальну енергію, ніж ансамбль частинок гідриду титану.

Сила зчеплення між спресованими частинками гідриду цирконію є достатньою для забезпечення цілісності такої системи за кімнатної температури та на початкових стадіях нагрівання. Проте на стадії десорбції водню сила зчеплення між частинками гідриду цирконію стає недостатньою, і зв'язок між ними порушується. При цьому значна пружна енергія, накопичена в системі, вивільняється із релаксацією відповідних напружень шляхом показаних мікроструктурних змін (рис. 2, б). Пресовки гідриду титану, характеризуючись значно меншим модулем Юнга і, відповідно, меншою накопи-

ТАБЛИЦЯ 1. Механічні характеристики гідриду цирконію у порівнянні з цирконієм та гідридом титану [1, 8–10].

TABLE 1. Mechanical characteristics of zirconium hydride in comparison with zirconium and titanium hydride.

Властивості	ZrH ₂ *	Zr	TiH ₂
Модуль Юнга, ГПа	136–125 (знижується із збільшенням вмісту водню)	95	85–40 (знижується із збільшенням вмісту водню в межах існування δ, ε-фаз)
Міцність, МПа	150–180	220	250–150 (знижується із збільшенням вмісту водню в межах δ, ε)
Пластичність, %	близько 0	43	0–3
Густина, г/см ³	5,633–5,62	6,49	3,90–3,75
Пуассонів коефіцієнт	0,32	0,32	0,260

*Властивості наведено для δ-гідриду цирконію і залежать від концентрації водню в межах існування даної фази; для ε-фази літературні дані відсутні.

ченою енергією, зберігають свою цілісність під час нагрівання.

Потенційно, поява тріщин в пресовках гідриду цирконію із релаксацією накопиченої в них енергії може бути викликана тиском водню, що створюється при десорбції газу в локальні пустоти між спресованими частинками, а також фазовими перетвореннями і об'ємними ефектами, що супроводжують десорбцію водню.

Інтенсивне і швидке виділення водню з поверхні гідриду в закриті пустоти між спресованими частинками може створювати в них надмірний тиск, який приведе до розриву зв'язків між частинками. Проте додаткові експерименти показали, що суттєво знижуючи інтенсивність десорбції водню і розтягуючи цей процес у часі (при малій швидкості нагрівання $1^\circ\text{C}/\text{хв.}$ або при ізотермічній витримці при 500°C) уникнути появи тріщин між частинками неможливо. Отже, вклад даного механізму в загальний результат є або відносно малим або взагалі відсутній.

В той же час, зміна фазового складу гідридів при їх нагріванні дає значно більший ефект.

Рентгенівська фазова аналіза показала (рис. 4), що стартовий гідрид цирконію мав ϵ (ГЦТ)-ґратницю, яка згідно з діаграмою стану [11] існує при вмісті водню 64–66%. *In situ* експериментальні дані, раніше одержані в процесі нагрівання гідриду цирконію [6], свідчать, що десорбція водню і зниження його концентрації в системі Zr–H веде до перебудови кристалічної ґратниці з послідовністю ГЦТ (ϵ -гідрид) \rightarrow ГЦК (δ -гідрид) \rightarrow β (ОЦК-твердий розчин) \rightarrow α (ГЦП-твердий розчин). При цьому температурний інтервал 350–

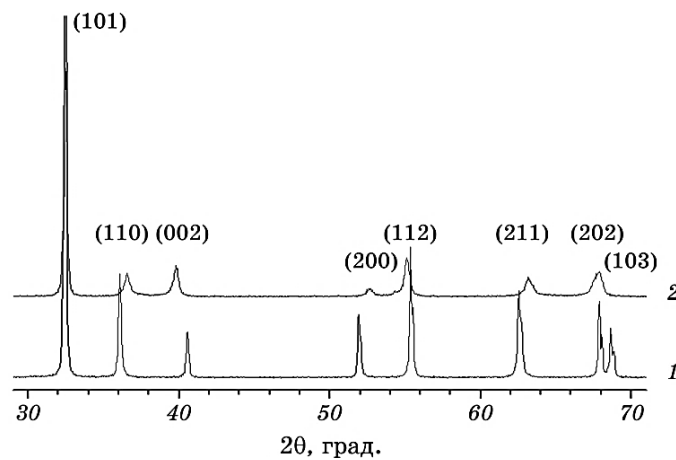


Рис. 4. θ – 2θ -рентгенограми ϵ (ГЦТ)-гідриду цирконію (1) та після його часткового дегідрування без зміни типу кристалічної ґратниці (2).

Fig. 4. θ – 2θ X-ray diffraction patterns for ϵ (f.c.t.)-zirconium hydride (1) and after its partial dehydrogenation without change in type of crystal lattice (2).

500°C, в якому спостерігається досліджуваний об'ємний ефект, співпадає з температурами десорбції водню з ϵ -гідриду та фазового перетворення ϵ -гідрид \rightarrow δ -гідрид за даними [6].

На початковій стадії дегідрування в концентраційних межах існування ГЦТ-ґратниці ϵ -гідриду цирконію дифракційні лінії різних кристалографічних площин цієї фази одночасно зміщуються в бік більших і менших кутів (рис. 4, рентгенограми 1, 2), тобто десорбція водню з кристалічної ґратниці ϵ -гідриду викликає зменшення одних міжплощинних відстаней при одночасному збільшенні інших. Внаслідок цього в ϵ -фазі виникають макронапруження різного знаку (стиснення і розтягу), а на певному етапі дегідрування можливе збільшення об'єму кристалічної комірки ($V_{\text{кр.к.}}$). Так, згідно наших рентгенівських даних (рис. 4), десорбція водню з ϵ -фази веде до збільшення її $V_{\text{кр.к.}}$ від 52–54 Å³ в початковому стані до 68–72 Å³, а під час фазового $\epsilon \rightarrow \delta$ -перетворення в процесі десорбції водню $V_{\text{кр.к.}}$ δ -фази збільшується до ≈ 100 Å³. Цей результат є у відповідності з даними роботи [12], згідно з якими $\epsilon \rightarrow \delta$ -перетворення в системі Zr–H супроводжується збільшенням об'єму елементарної комірки від 55,13 Å³ для ϵ -фази до 109,28 Å³ для δ -гідриду, і лише з подальшим зниженням концентрації водню і утворенням β -фази об'єм матеріалу знову зменшується. Незважаючи на той факт, що фазовий $\epsilon \rightarrow \delta$ -перехід при нагріванні гідриду цирконію [6] відбувається в тому ж температурному інтервалі, що і зафіксоване збільшення лінійних розмірів зразка (рис. 1, крива 1; рис. 3), вклад в цей ефект збільшеного об'єму кристалічної комірки δ фази сам по собі є досить незначним, що впливає з кривих X і Y (рис. 3). В той же час, збільшення об'єму кристалічної комірки при $\epsilon \rightarrow \delta$ -переході викликає значні додаткові напруження в спресованому ансамблі частинок.

Згідно з експериментальними *in situ* даними, при десорбції водню з ϵ -гідриду цирконію тимчасово виникають складні багатофазні стани, наприклад, одночасно спостерігали утворення трьох фаз $\delta + \beta + \alpha$ [6], що свідчить про формування на певних стадіях значних концентраційних неоднорідностей матеріалу і виникнення додаткових напружень. Експериментально зафіксовано, що при перетворенні ϵ -гідриду на певному етапі, крім рівноважних δ - та α -фаз, присутня також метастабільна γ (ГЦТ)-фаза (рис. 5, а), для якої $V_{\text{кр.к.}} > 105$ Å³. Виникнення γ -фази може бути результатом релаксації напружень кристалічної комірки ϵ -фази. Таким чином, складні додаткові напруження стиснення і розтягу, що виникають при фазових перетвореннях, особливо при формуванні δ -фази із збільшеним об'ємом елементарної комірки, додаючись до напружень, накопичених на стадії пресування матеріалу, створюють складний енергетичний стан системи частинок, який має тенденцію до релаксації. Ці додаткові напруження в специфічних умовах стиснутого ансамблю частинок ви-

ступають своєрідним поштовхом, «спусковим курковим механізмом», що порушує рівновагу системи і веде до вивільнення енергії, накопиченої при пресуванні, шляхом розтріскування пресовок.

На відміну від гідриду цирконію, гідрид титану, описаний в роботі [4], мав вихідний δ (ГЦК)-стан. Проте важливішою є інша відмінність: при десорбції водню з TiH_2 і фазових $\delta \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ -перетвореннях спостерігається лише зменшення міжплощинних відстаней як в δ -фазі, так і в β -фазі із неперервним зменшенням об'ємів їх кристалічних комірок (і всього матеріялу), що визиває виключно макронапруження стиску, не порушуючи зв'язок між спресованими частинками.

Анізотропність збільшення лінійних розмірів пресовок гідриду цирконію (рис. 3) беззаперечно свідчить, що вирішальну роль в появі цього ефекту грає саме дія сили пресування частинок і викликані нею напруження, які зберігаються в структурі пресованого ансамблю.

Мінімізувати ефект релаксації напружень, накопичених в пресовках гідриду цирконію, який веде до розсування частинок, небажаного збільшення пористості і появи тріщин, можливо декількома способами. Першим способом є додавання до гідриду цирконію інших порошків, для яких цей ефект відсутній. Наприклад, пресова-

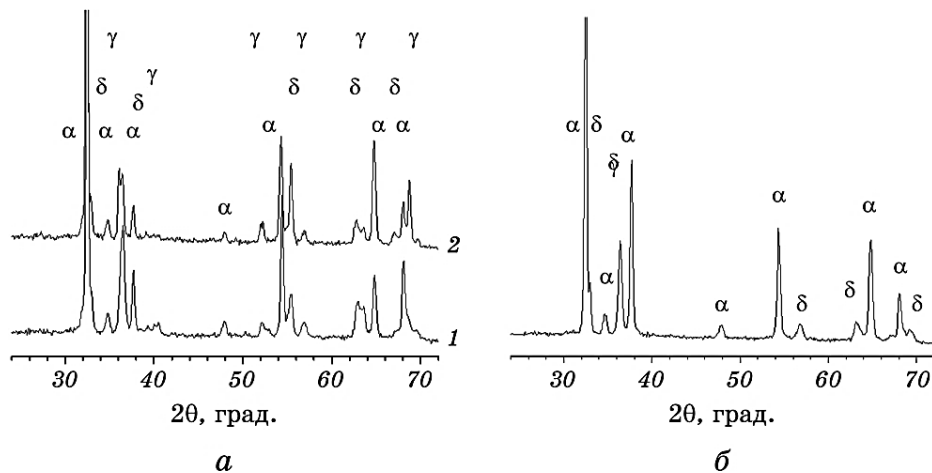


Рис. 5. θ – 2θ -рентгенограми наводнених порошків цирконію, одержаних шляхом часткового видалення водню із стартового ϵ -гідриду: після нагрівання 640°C , 1 год (фракції < 50 мкм — 1 та > 50 мкм — 2) (а); після нагрівання 640°C , 4 год (фракція менше 50 мкм) (б).

Fig. 5. θ – 2θ X-ray diffraction patterns for hydrogenated zirconium powder produced by partial dehydrogenation of initial zirconium hydride (ϵ -phase): after heating to 640°C for 1 hour (fractions < 50 μm —1 and > 50 μm —2) (a); after heating to 640°C for 4 hours (fraction < 50 μm) (b).

на суміш порошків двох гідридів (рис. 1, крива 3), характеризується значно меншим об'ємним ефектом (лінійні розміри зростають лише на 0,5%), або навіть уможлиблює взагалі його позбутися. Іншим способом є використання суттєво менших за розмірами порошків гідриду цирконію, наприклад, не більше 50–60 мкм. Хоча в цьому випадку ефект загального лінійного росту пресовок при 350–500°C помітно не зменшується, також досягаючи 3%, але релаксація напружень супроводжується утворенням пустот меншого розміру, які менше локалізовані, рівномірно розподіляючись в ансамблі частинок. Такі пустоти краще заліковуються при спіканні і в результаті забезпечуються вищі значення відносної густини кінцевого стопу. І нарешті, найбільш дієвим способом позбутися цього ефекту є зниження концентрації водню в стартовому порошок гідриду цирконію до значень, що відповідають δ -гідриду, або навіть двофазному $\alpha + \delta$ -матеріалу. В цьому випадку, незважаючи на значну накопичену при пресуванні енергію, відсутнє фазове $\epsilon \rightarrow \delta$ -перетворення і відповідні додаткові напруження, які є поштовхом до вивільнення накопиченої енергії, тому розсування частинок із збільшенням об'єму пресованої системи практично не спостерігається. Проведені експерименти із використанням частково зневоднених гідридів цирконію, фазовий стан яких показаний на рис. 5, б, довели, що даним методом можна одержати цілісний спечений матеріал без утворення в ньому тріщин і значної пористості.

4. ВИСНОВКИ

Підсумовуючи, можна стверджувати, що основною причиною специфічного об'ємного ефекту при нагріванні гідриду цирконію, що супроводжується збільшенням пустот між частинками, є значна пружна енергія, пропорційна високому модулю Юнга цього матеріалу, яка накопичена в спресованому ансамблі частинок і схильна до релаксації. Фазове $\epsilon \rightarrow \delta$ -перетворення при десорбції водню з гідриду цирконію, супроводжуючись збільшенням об'єму, який приходить на 1 атом металу, створює додаткові напруження, які ведуть до порушення цілісності системи частинок, розсуваючи їх. При цьому відбувається релаксація напружень, накопичених в матеріалі при пресуванні. Ці процеси заважають одержанню цілісного малопористого цирконію шляхом спікання гідридних частинок, проте вони можуть бути мінімізовані або взагалі виключені шляхом використання матеріалу з дещо меншою концентрацією водню, яка відповідає δ -гідриду цирконію, або ж менших за розмірами частинок ϵ -гідриду, або додаванням до гідриду цирконію інших порошків (наприклад, гідриду титану).

Результати даної роботи уможливили запропонувати і обґрунтувати технологічні прийоми, що забезпечать одержання суцільних

масивних цирконійових виробів з порошків наводненого цирконію. В той же час необхідним є подальше вдосконалення методів компактування наводнених порошків та оптимізація параметрів технологічного процесу для досягнення комплексів фізико-механічних характеристик, що задовольняють вимогам практичного використання цих матеріалів в різних галузях.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. С. Ю. Заводчиков, Л. Б. Зуев, В. А. Котрехов, *Металловедческие вопросы производства изделий из сплавов циркония* (Новосибирск: Наука: 2012).
2. M. Niinomi, *Materials Transactions*, **49**, No. 10: 2170 (2008).
3. A. N. Timoshevskii, S. O. Yablonovskii, and O. M. Ivasishin, *Functional Materials*, **19**, No. 2: 266 (2012).
4. О. М. Ивасишин, Д. Г. Саввакин, Н. М. Гуменьяк, *Металлофиз. новейшие технол.*, **33**, № 7: 899 (2011).
5. О. М. Ивасишин, Д. Г. Саввакин, К. А. Бондарева, В. С. Моксон, В. А. Дузь, *Наука та інновації*, № 2: 45 (2005).
6. Д. Г. Саввакин, Н. М. Гуменьяк, *Металлофиз. новейшие технол.*, **35**, № 3: 349 (2013).
7. О. М. Ивасишин, В. Т. Черепин, В. Н. Колесник, Н. М. Гуменьяк, *Приборы и техника эксперимента*, № 3: 147 (2010).
8. S. Yamanaka, K. Yoshioka, M. Uno, M. Katsura, H. Anada, T. Matsuda, and S. Kobayashi, *J. Alloys Compd.*, **293–295**: 23 (1999).
9. D. Setoyama, J. Matsunaga, H. Muta, M. Uno, and S. Yamanaka, *J. Alloys Compd.*, **381**: 215 (2004).
10. Б. А. Колачев, А. А. Ильин, Б. А. Лавренко, Ю. В. Левинский, *Гидридные системы: Справочник* (Москва: Металлургия: 1992).
11. E. Zuzek, J. P. Abriata, A. San-Martin, and F. D. Manchester, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, **11**, No. 4: 385 (1990).
12. R. M. Daum, Y. S. Chu, and A. T. Motta, *J. Nuclear Materials*, **392**, No. 3: 453 (2009).

REFERENCES

1. S. Yu. Zavodchikov, L. B. Zuev, and V. A. Kotrekhov, *Metallovedcheskie Voprosy Proizvodstva Izdeliy iz Splavov Tsirkoniya* [Metallurgical Problems in the Production of Products Based on Zr Alloys] (Novosibirsk: Nauka: 2012) (in Russian).
2. M. Niinomi, *Materials Transactions*, **49**, No. 10: 2170 (2008).
3. A. N. Timoshevskii, S. O. Yablonovskii, and O. M. Ivasishin, *Functional Materials*, **19**, No. 2: 266 (2012).
4. O. M. Ivasishin, D. G. Savvakina, and M. M. Gumenyakov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **33**, No. 7: 899 (2011) (in Russian).
5. O. M. Ivasishin, D. G. Savvakina, K. A. Bondareva, V. S. Mokson, and V. A. Duz, *Nauka ta Innovatsii*, No. 2: 45 (2005) (in Russian).
6. D. G. Savvakina and M. M. Humenyakov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **35**, No. 3:

- 349 (2013) (in Russian).
7. O. M. Ivasishin, V. T. Cherepin, V. N. Kolesnik, and M. M. Humenyak, *Pribory i Tekhnika Eksperimenta*, No. 3: 147 (2010) (in Russian).
 8. S. Yamanaka, K. Yoshioka, M. Uno, M. Katsura, H. Anada, T. Matsuda, and S. Kobayashi, *J. Alloys Compd.*, **293–295**: 23 (1999).
 9. D. Setoyama, J. Matsunaga, H. Muta, M. Uno, and S. Yamanaka, *J. Alloys Compd.*, **381**: 215 (2004).
 10. B. A. Kolachev, A. A. Il'in, B. A. Lavrenko, and Yu. V. Levinskiy, *Gidridnye Sistemy: Spravochnik* [Hydride Systems: Handbook] (Moscow: Metallurgiya: 1992) (in Russian).
 11. E. Zuzek, J. P. Abriata, A. San-Martin, and F. D. Manchester, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, **11**, No. 4: 385 (1990).
 12. R. M. Daum, Y. S. Chu, and A. T. Motta, *J. Nuclear Materials*, **392**, No. 3: 453 (2009).