

PACS numbers: 61.43.Gt, 61.66.Dk, 61.72.Ff, 62.20.-x, 66.30.-h, 81.05.Bx, 81.05.Rm, 81.20.Ev

## Особливості формування поруватої структури стопів Zr–Ti–Nb під час їх синтезу із сумішей гідрованих порошків

Д. В. Оришич, О. М. Івасишин, П. Є. Марковський, Д. Г. Саввакін,  
О. О. Стасюк, В. І. Бондарчук

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

Досліджено об'ємні ефекти та мікроструктурну еволюцію гетерогенних порошкових сумішей на різних стадіях синтезу стопів системи Zr–Ti–Nb. Встановлено фактори, які визначають трансформацію системи пор під час спікання порошкових сумішей. Наводнені і ненаводнені порошки складають дві підсистеми, які характеризуються різними об'ємними ефектами під час нагрівання (зменшення об'єму наводнених частинок у випадку десорбції з них Гідроґену та термічне розширення ненаводнених частинок Ніобію). Різниця об'ємних ефектів у разі недостатньої сили зчеплення між частинками, особливо  $ZrH_2$ , викликає появу пустот у спресованій порошковій системі, а ефект Френкеля з розвитком хемічної гомогенізації вносить додатковий вклад у збільшення поруватості. Зменшити кінцеву поруватість можливо завдяки використанню у сумішах лише наводнених порошків (гідридів титану і цирконію та наводнених лігатур Zr–Nb та Ti–Nb), що забезпечує подібні об'ємні ефекти під час десорбції Гідроґену з усіх компонентів системи та зменшує ефект Френкеля.

**Ключові слова:** наводнені порошки, об'ємні ефекти, мікроструктура, спікання, поруватість.

---

Corresponding author: Dmytro Georhiyovych Savvakín  
E-mail: [savva@imp.kiev.ua](mailto:savva@imp.kiev.ua)

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

Citation: D. V. Oryshych, O. M. Ivasishin, P. E. Markovsky, D. G. Savvakín, O. O. Stasiuk, and V. I. Bondarchuk, Peculiarities of Pore Structure Formation upon Zr–Ti–Nb Alloys Synthesis Using Hydrogenated Powder Blends, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **42**, No. 12: 1681–1700 (2020) (in Ukrainian), DOI: [10.15407/mfint.42.12.1681](https://doi.org/10.15407/mfint.42.12.1681).

The volume changes and microstructure evolution of heterogeneous powder blends are investigated at different stages of Zr–Ti–Nb alloys synthesis. The factors of the pore system transformation during sintering of powder blends are determined. Hydrogenated and non-hydrogenated powders demonstrate different volume changes on heating (decrease in the volume of hydride particles during hydrogen desorption and thermal expansion of non-hydrogenated particles). The difference in volume changes at insufficient bonding forces between particles, especially  $\text{ZrH}_2$ , cause creation of gaps between compacted powders, while Kirkendall's porosity on chemical homogenization makes an additional contribution to residual porosity. The residual porosity can be reduced by using hydrogenated powders only ( $\text{TiH}_2$ ,  $\text{ZrH}_2$ , hydrogenated Zr–Nb and Ti–Nb master alloys), which provides similar volume effects during hydrogen desorption from all components of the system and reduces the contribution of Kirkendall's porosity.

**Key words:** hydrogenated powders, volume changes, microstructure, sintering, porosity.

*(Отримано 21 липня 2020 р.)*

## 1. ВСТУП

Потрійна система Zr–Ti–Nb є основою багатьох сплавів медичного призначення, що характеризуються високою біосумісністю та нетоксичністю. Це важливо для співіснування з тканинами людського організму, а також забезпечення необхідного рівня фізико-механічних характеристик [1–3]. Завдяки цьому, сплави різного складу на основі системи Zr–Ti–Nb широко використовують у медичній галузі, насамперед, для виготовлення імплантатів із заданим комплексом механічних характеристик, визначальними з яких є висока міцність, необхідні пластичні характеристики і низький модуль Юнга, наближений до відповідного показника людської кістки [1, 2]. Завдяки поєднанню високої міцності та низького модуля стає можливим одержання порівняно великої оберненої деформації (до 3%) цих сплавів, що також є важливим для механічної сумісності з кістками людського тіла [4]. Зміною вмісту окремих компонентів можна регулювати вказані характеристики у широких межах, залежно від типу виробу та умов його використання. Титан і Цирконій, які зазвичай є базовими елементами у цих сплавах [1–6], забезпечують високі показники міцності та біосумісності, водночас як Ніобій необхідний для стабілізації за кімнатних температур високотемпературної  $\beta$ -ОЦК ґратниці, що забезпечує бажане зниження модуля Юнга і необхідний баланс показників міцності та пластичності [3, 6–9].

Використання методів порошкової металургії для створення матеріалів даного класу має ряд потенційних переваг над традицій-

ним металургійним підходом, який полягає у витопленні стопів необхідного хемічного складу та їх подальшому термомеханічному обробленні. Порошкові технології дають значно ширші можливості для регулювання дисперсності структури зерен, у низці випадків забезпечують покращену однорідність структури і точно заданий хемічний склад, недосяжні традиційними методами, а також дають змогу створювати стопи і вироби із заданими (регульованими) параметрами поруватості як в об'ємі, так і на поверхні, що сприяє додатковому зниженню модуля Юнга [10] імплантатів та забезпечує їх краще зрощування з біологічними (кістковими) тканинами [11].

Технологічно найпростішим методом одержання стопів є холодне компактування та вакуумне спікання порошкових сумішей. Цим методом, застосовуючи порошки гідриду титану, гідриду цирконію та ніобію як стартові матеріали, було синтезовано стопи системи Zr–Ti–Nb різного складу [12, 13], які мали бажану однорідність мікроструктури та заданий однофазний  $\beta$ -ОЦК стан. Гідроген у такому методі відіграє роль тимчасової легувальної домішки до Титану і Цирконію, виходячи з металів під час вакуумного нагрівання, одночасно позитивно впливає на активацію дифузії, яка визначає спікання та хемічну гомогенізацію порошкової системи, та очищає порошки від домішок. Проте, незважаючи на позитивний вплив Гідрогену, експерименти виявили неможливість знизити залишкову поруватість стопів системи Zr–Ti–Nb нижче 5–8% [13] у разі спікання без застосування деформаційних процесів. Такий рівень залишкової поруватості є суттєво вищим за раніше одержаний для титанових стопів різного складу, створених за вказаним підходом. Наприклад, поруватість стопу Ti–6Al–4V у разі спікання вдається знизити до 1–1,5% [14], а для високолегованих стопів Ti–10V–2Fe–3Al та Ti–5Al–5V–5Mo–3Cr — до 2–3% [15].

Надмірна поруватість знижує механічні характеристики стопів, найперше, втомну міцність і пластичні показники [16]. Експерименти довели, що надмірна поруватість синтезованих стопів системи Zr–Ti–Nb пов'язана із використанням у стартових сумішах порошкового ніобію. Тому надалі було запропоновано замінити порошок ніобію на порошкові наводнені лігатури Zr–Nb та Ti–Nb [12], що дозволило значно знизити (до 2%) залишкову поруватість. Цей позитивний результат схематично пояснено використанням у багатокомпонентних сумішах лише наводнених порошків, які характеризуються подібними об'ємними ефектами (зменшенням об'ємів) під час десорбції з них Гідрогену [17]. Проте, до цього фактори, що визначають поруватість спечених стопів системи Zr–Ti–Nb, і механізми впливу цих факторів на процеси спікання залишилися зрештою не з'ясованими.

Метою даного дослідження було знайти закономірності мікроструктурної еволюції гетерогенних порошкових сумішей на різних

стадіях синтезу стопів системи Zr–Ti–Nb для встановлення причин, які визначають трансформацію системи пор у разі спікання і визначення способів мінімізації залишкової поруватості стопів вказаної системи легування.

## 2. МАТЕРІАЛИ І МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Загальні закономірності кінетики спікання гетерогенних порошкових сумішей досліджено на прикладі двох перспективних низькомодульних стопів системи Zr–Ti–Nb [7, 9], основою одного з них є цирконій (51Zr–31Ti–18Nb, ат.%, або 59Zr–19Ti–22Nb, % мас., далі позначений як ZTN), а іншого — титан (56Ti–26Zr–18Nb, ат.%, або 39Ti–35Zr–26Nb, % мас., TZN). За даними попередніх теоретичних та експериментальних досліджень [7, 9], обидві ці композиції мають привабливий комплекс механічних характеристик та достатню біосумісність для використання як медичних імплантатів. Стопи синтезували з порошкових сумішей, які складалися з різних стартових порошків (табл. 1), але містили задану сумарну кількість відповідних елементів. Враховуючи раніше доведений позитивний вплив Гідрогену на активацію процесів спікання цих металів [13, 16–18], основу усіх досліджених сумішей складали порошки гідридів титану і цирконію. Суміші одного складу відрізнялися способом введення у них Ніобію: необхідну кількість цього елемента вводили як у чистому вигляді (порошок ніобію), так і у вигляді порошкових наводнених лігатур.

Як стартові матеріали у роботі використовували цирконій марки ЦР-1, титанову губку марки ТГ-110, а також порошок ніобію промислового виробництва. Для одержання порошкових гідридів цирконію і титану, ці метали наводнювали у лабораторних умовах до концентрації 1,9% мас. Гідрогену в Цирконії та 3,5% мас. Гідрогену в Титані, що відповідає однофазним гідридам  $ZrH_2$  та  $TiH_2$  відповідно. Одержані гідриди подрібнювали в порошки у планетарному

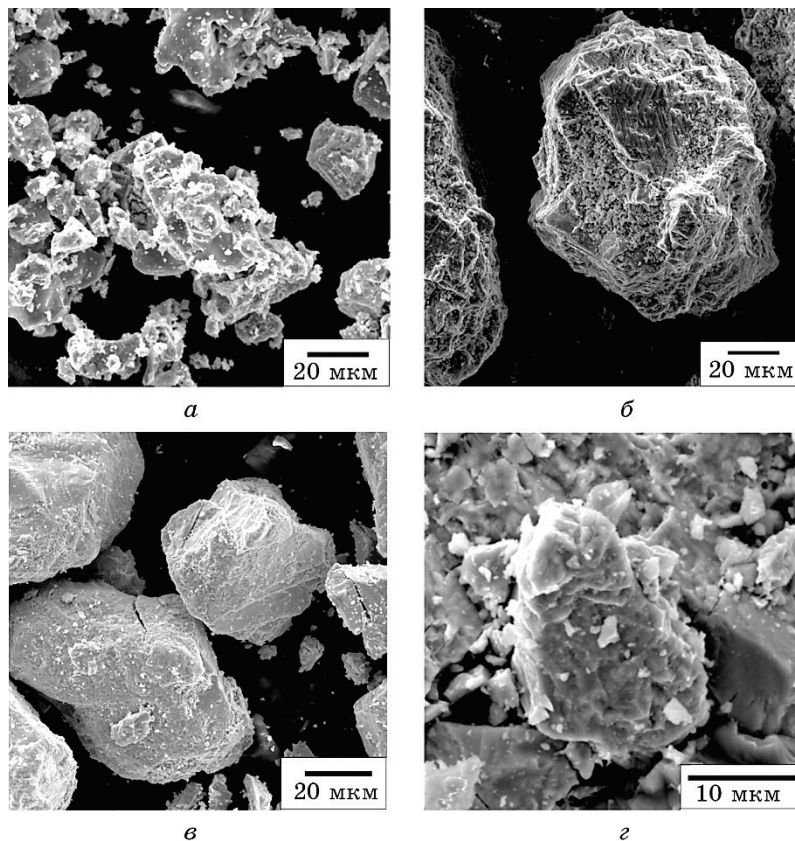
ТАБЛИЦЯ 1. Склад досліджених порошкових сумішей.

TABLE 1. Composition of investigated powder blends.

№	Стоп	Склад стопу, % мас.	Суміші, використані для синтезу
1	ZTN	59Zr–19Ti–22Nb	$TiH_2 + ZrH_2 + Nb$
2			$TiH_2 + ZrH_2 + (58Zr-42Nb)H_x$
3			$ZrH_2 + (46Ti-54Nb)H_x$
4	TZN	39Ti–35Zr–26Nb	$TiH_2 + ZrH_2 + Nb$
5			$TiH_2 + (58Zr-42Nb)H_x$
6			$TiH_2 + ZrH_2 + (46Ti-54Nb)H_x$

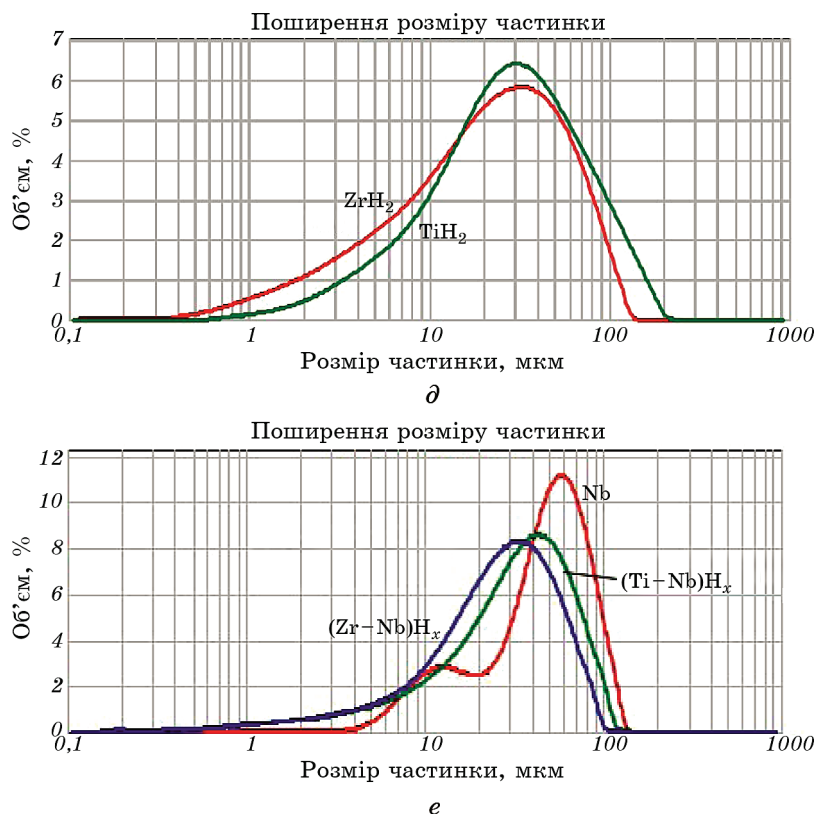
млині; в експериментах використовували виділену шляхом відсіву розмірну фракцію порошків  $< 100$  мкм.

Оскільки гідрид ніобію є нестійким, порошок ніобію не наводнювали, а використовували у стані постачання, відсіюючи для експериментів розмірну фракцію  $< 63$  мкм. Мікрофотографії стартових порошків наведено на рис. 1 разом із кривими розподілу частинок за розмірами, визначеними з використанням лазерного аналізатора Malvern Mastersizer 2000. Окремі частинки у межах відсіяних фракцій мали дещо більші середні розміри (до 130–200 мкм, рис. 1, *б, е*) внаслідок витягнутої форми. З метою визначення особливостей компактування вищезазначених стартових порошків, їх пресували за



**Рис. 1.** Порошкові частинки  $\text{TiH}_2$  (*а*),  $\text{ZrH}_2$  (*б*), Nb (*в*), лігатури  $(58\text{Zr}-42\text{Nb})\text{H}_x$  (*г*); криві розподілу за розмірами частинок гідридів (*д*) і порошків ніобію та лігатур (*е*).

**Fig. 1.** Powder particles of  $\text{TiH}_2$  (*a*),  $\text{ZrH}_2$  (*б*), Nb (*в*), master alloy  $(58\text{Zr}-42\text{Nb})\text{H}_x$  (*г*); size distribution curves of hydrogenated particles (*д*), niobium and master alloy powders (*е*).



Продовження рис. 1.

Continuation of Fig. 1.

тиску 640 МПа у циліндричні (діаметр 10 мм, висота 10 мм) зразки, після чого визначали міцність на стискання сирих пресовок шляхом їх навантаження під пресом та досліджували мікроструктуру їхніх зламів сканувальною електронною мікроскопією.

Лігатури складу 58Zr–42Nb (% мас.) та 46Ti–54Nb витопили методом електродугового топлення в аргоні із стартових металів. Склад лігатури 58Zr–42Nb відповідає пропорції Zr:Nb у стопі TZN, а склад лігатури 46Ti–54Nb — пропорції Ti:Nb у стопі ZTN. Витоплені стопки наводнювали з метою окрихчення, після чого розмелюванням переводили у порошковий стан; в сумішах використовували порошки обох наводнених лігатур розмірами < 63 мкм (рис. 1, *e*).

Для виготовлення сумішей (табл. 1) відповідні порошки змішували у необхідних пропорціях, суміші пресували за кімнатної температури (умови пресування аналогічні до описаних вище для окремих порошкових компонентів). Пресовані зразки надалі нагрі-

вали у вакуумній печі (стартовий рівень вакууму  $\sim 10^{-3}$  Па) зі швидкістю  $10^{\circ}\text{C}/\text{хв}$  до температур  $850^{\circ}\text{C}$ ,  $1050^{\circ}\text{C}$ , та  $1250^{\circ}\text{C}$  без витримок за цих температур, та з ізотермічними витримками за  $1250^{\circ}\text{C}$  30 хвилин, 1 та 4 години, з подальшим пічним охолодженням для дослідження мікроструктурних змін на різних стадіях нагрівання. Структуру матеріалу досліджували методом сканувальної електронної мікроскопії (TESCAN VEGA 3), використовуючи рентгенівський енергодисперсійний аналіз для визначення локального хемічного складу. Об'ємні ефекти внаслідок десорбції Гідрогену та спікання спресованих порошкових сумішей досліджували методом високотемпературної дилатометрії за неперервного нагрівання у вакуумі зі швидкістю  $7^{\circ}\text{C}/\text{хв}$  до  $1250^{\circ}\text{C}$ . Густина матеріалів після різних стадій нагрівання визначали як шляхом вимірювання маси і геометричних розмірів зразків, так і методом гідростатичного зважування. Поруватість оцінювали шляхом кількісного аналізу поверхонь металографічних шліфів з використанням оптичної (Olympus IX70) та сканувальної мікроскопії.

### 3. РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

#### 3.1. Особливості компактування основних порошкових компонентів

Для розуміння механізмів компактування порошкових сумішей різного складу та процесів, що відбуваються за їх нагрівання, насамперед, досліджено особливості компактування основних порошкових компонентів, а саме: гідридів титану і цирконію, які є типовими прикладами наводнених порошків, порівнюючи їх із ненаводненим порошком ніобію. Специфічні механічні властивості наводнених частинок визначають їх особливу поведінку вже на стадії пресування, що видно з відповідних мікроструктур (рис. 2). Обидва спресовані порошкові гідриди характеризуються великою кількістю дрібних фрагментів, до цього у пресовках також залишаються крупні неподрібнені частинки (рис. 2, *а, б*); наявність тріщин на їхній поверхні свідчить про початкові стадії руйнування. Раніше було доведено [19], що утворення фрагментів осколкової форми за відносно низьких тисків компактування крихких частинок гідриду титану, одержаного наводненням губчатого титану і його розмелюванням, відіграють основну роль у механізмі компактування цього порошку. Можна стверджувати, що і частинки гідриду цирконію, незважаючи на його дещо вищу міцність, яка за різними даними сягає  $600\text{--}800$  МПа [20], але пластичність якого близька до нульової, за задіяного тиску компактування  $650$  МПа крихко руйнуються. На відміну від гідридів, чистий Ніобій, згідно літературних даних, має значну (до 30%) пластичність [21] і питому міцність на рівні  $131\text{--}206$  МПа, залежно від вмісту домішок [22], проте відзнача-



ється, що міцність може суттєво зростати у присутності домішок та під впливом нагартування для виготовлення порошка з відповідним зниженням пластичних характеристик, тому в разі компактування порошка ніобію спостерігалось відносно незначне деформування його частинок (рис. 2, в).

Міцність сирих порошкових пресовок, вказаних вище матеріалів, наведено на рис. 3. Якщо розглядати окремі порошкові компоненти (рис. 3, зразки 1–3), то за найнижчих навантажень (близько 10–12 МПа) руйнуються зразки спресованого гідриду цирконію, за суттєво вищих (140 МПа) — гідриду титану, водночас як спресований порошок ніобію демонструє найвищу міцність до 220 МПа. Вочевидь, механічне зчеплення між нерівностями поверхонь крихких частинок та їхніх фрагментів є основним механізмом, що визначає міцність обох пресованих гідридів.

З цих результатів випливає, що частинки гідриду цирконію мають суттєво меншу силу зчеплення між собою, ніж частинки гідриду титану. Цей факт можна пояснити тим, що гідрид цирконію одержано гідруванням масивного металу, водночас як для гідриду титану вихідним матеріалом була губка з характерною для неї морфологією поверхні. Саме це, на наш погляд, веде до менш виражених нерівностей поверхні та більш рівновісної морфології частинок гідриду цирконію (рис. 1, б), і, відповідно, до суттєво меншого зчеплення між ними порівняно з гідридом титану.

Крім того, вклад у зниження міцності може давати високий рівень накопичених напружень у спресованій системі  $ZrH_2$  [23]. На противагу, основним механізмом, що визначає компактування ніобію, є пластична деформація його частинок, яка, навіть слабо виражена візуально (рис. 2, в), забезпечує суттєво більшу силу зчеплення. Ці особливості зчеплення між собою частинок окремих ком-

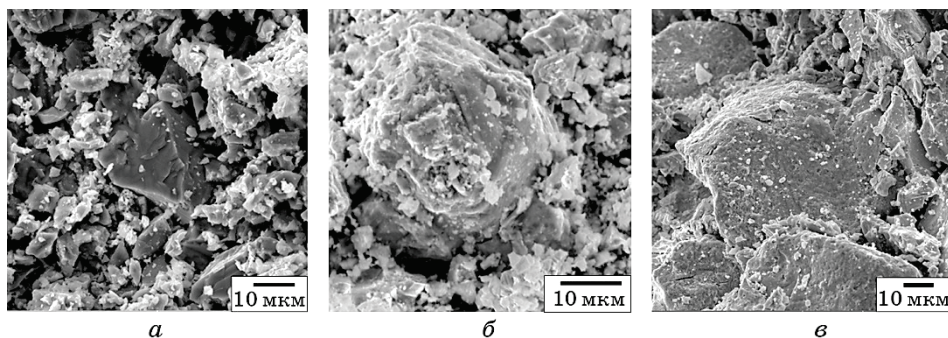


Рис. 2. Характерні поверхні зламу порошкових пресовок:  $TiH_2$  (а),  $ZrH_2$  (б), Nb (в).

Fig. 2. Typical fractured surfaces of powder compacts:  $TiH_2$  (a),  $ZrH_2$  (b), Nb (c).



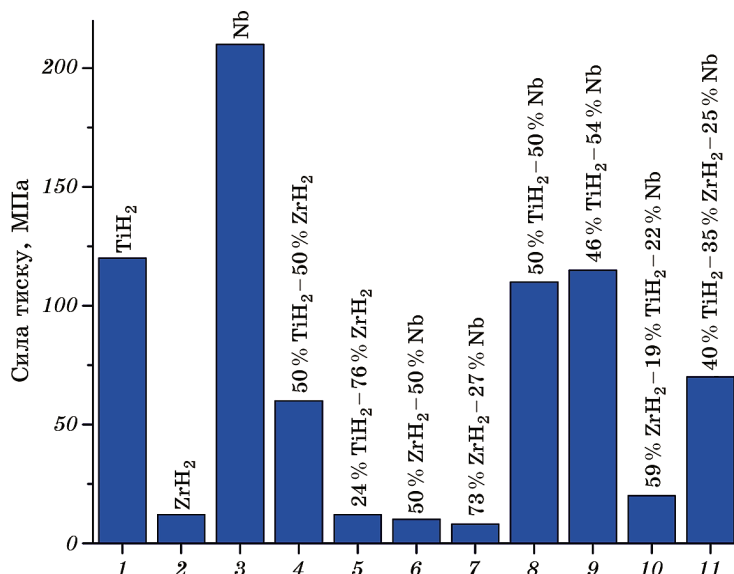


Рис. 3. Міцність на стискання порошкових пресовок різного складу.

Fig. 3. Compressive strength of different powder compacts.

понентів визначають і міцність порошкових сумішей, характерні з яких також наведено на рис. 3 (зразки 4–11).

Гідрид цирконію з найменшою силою зчеплення частинок стає критичною ланкою у пресованих сумішах, що знижує їхню міцність. Суміші, які містять більше 50% гідриду цирконію, характеризуються найнижчою міцністю (10–25 МПа, рис. 3, зразки 5–7, 10), і лише для суміші 50% ZrH<sub>2</sub> + 50% TiH<sub>2</sub> міцність зростає до 60 МПа (рис. 3, зразок 4). Досліджені суміші, що містять гідрид титану, мають міцність, не вищу за міцність однокомпонентних пресовок TiH<sub>2</sub>.

Отже, визначальну роль в інтегральності різних спресованих порошкових систем відіграють саме наводнені порошки, водночас як додавання ненаводненого порошку ніобію, всупереч сподіванням, практично не забезпечує підвищення міцності стартових пресовок (рис. 3, зразки 6–11) і роль цього відносно пластичного компоненту в таких порошкових системах нівелюється.

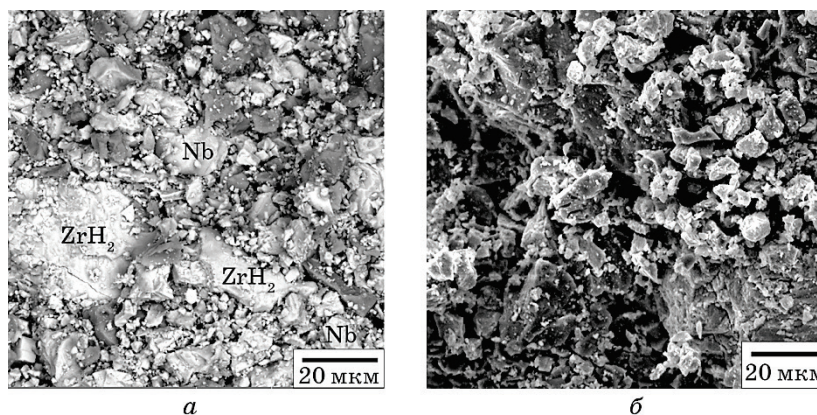
### 3.2. Мікроструктура пресованих сумішей, склад яких відповідає стопам Zr–Ti–Nb

Типові мікроструктури спресованих сумішей потрібної системи Zr–Ti–Nb порівняльно зображено на рис. 4. Відмінністю сумішей є

присутність або відносно пластичних частинок ніобію (рис. 4, *a*), або, альтернативно, крихких наводнених частинок лігатур (рис. 4, *б*). Наводнені частинки лігатур у разі компактування сумішей здатні руйнуватися, подібно до обох гідридів, хоча і меншою мірою, що зберігає відносно крупні розміри лігатур у спресованій суміші. На противагу, ненаводнені частинки Ніобію, що є відносно пластичними, слабо деформуються в оточенні гідридних фрагментів (рис. 4, *a*), що принципово відрізняє суміші з Ніобієм від сумішей, в яких використано наводнені лігатури. До того ж слід зазначити, що порувата структура усіх спресованих сумішей (як з наводненими лігатурами, так і з Ніобієм) є подібною: частинки досить щільно прилягають одна до одної без утворення крупних пустот і щілин між ними.

Під час нагрівання відбувається десорбція Гідрогену з наводнених порошків, а за дещо вищих температур розвивається спікання вже зневоднених частинок, обидва ці процеси ведуть до зменшення об'єму порошкових систем із відповідними зменшеннями лінійних розмірів (рис. 5).

Кожен наводнений матеріал (гідриди цирконію і титану, наводнені лігатури) характеризується своїм температурним інтервалом десорбції Гідрогену під час нагрівання. Проте, ці температурні інтервали є досить близькими і значною мірою перекриваються. Загалом десорбція Гідрогену протікає у широкому інтервалі темпера-

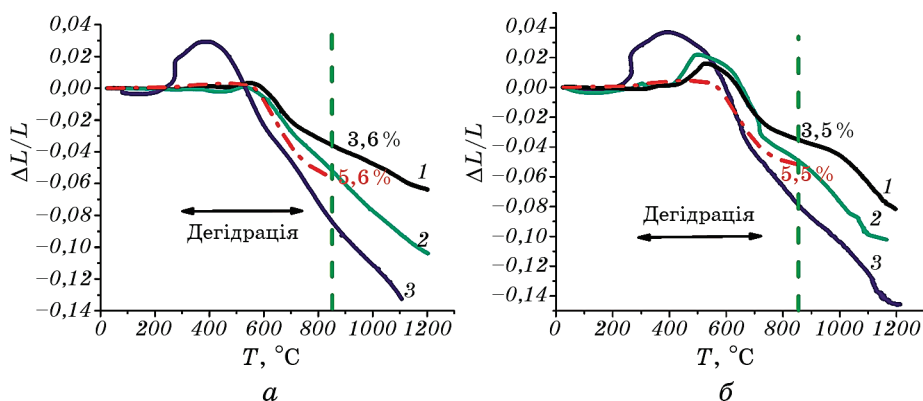


**Рис. 4.** Мікроструктури спресованих сумішей на прикладі складу ZTN з: частинками ніобію (темні частинки —  $TiH_2$ , світлі —  $ZrH_2$  та Nb, найбільш крупні з яких ідентифіковано) (*a*), частинками лігатури  $(58Zr-42Nb)H_x$  (*б*).

**Fig. 4.** Microstructures of pressed blends, taking ZTN composition as an example: containing Nb particles (dark particles— $TiH_2$ , bright— $ZrH_2$  and Nb, the biggest ones were identified) (*a*), containing  $(58Zr-42Nb)H_x$  master alloy particles (*б*).

тур 260–800°C за використаних термокінетичних і баричних параметрів нагрівання. Суттєвий зіступ усіх сумішей у вказаному інтервалі температур (рис. 5) пов'язано із десорбцією Гідрогену. До цього саме у температурному інтервалі виходу Гідрогену кожна з досліджених сумішей демонструє характерні об'ємні ефекти, що ведуть до появи різниці в ході дилатометричних кривих. У випадку нагрівання до 850°C, тобто до температури, за якої гарантовано завершується десорбція Гідрогену з усіх порошкових компонентів, суміші з частинками ніобію (рис. 5, а, б, криві 1) демонструють помітно менший зіступ порівняно із сумішами, що містили наводнені частинки лігатур (криві 2 і 3 на рис. 5, а, б).

Цю різницю не можна пояснити лише відсутністю Гідрогену у частинках ніобію, які не зменшують своїх розмірів. Розрахунки, що базуються на різниці густин гідридів ( $\text{TiH}_2$ ,  $\text{ZrH}_2$ ) та відповідних металів, показують, що теоретичне зменшення лінійних розмірів для сумішей  $\text{TiH}_2 + \text{ZrH}_2 + \text{Nb}$  внаслідок десорбції Гідрогену (під час нагрівання до 850°C, пунктирні криві на рис. 5, а, б) повинно бути приблизно на 2% більшим за експериментально одержані величини (криві 1 на рис. 5, а, б). Для стопу TZN зменшення лінійних розмірів на цій стадії складає 3,6% проти теоретичного значення 5,6%, а для стопу ZTN 3,5% і 5,5% відповідно.



**Рис. 5.** Дилатометричні криві нагрівання різних сумішей, склад яких відповідає стопу TNZ (а) та ZTN (б). Суміші містять порошок ніобію (криві 1), лігатуру  $(\text{Ti-Nb})\text{H}_x$  (2) та лігатуру  $(\text{Zr-Nb})\text{H}_x$  (3). Пунктиром показано теоретично розрахований зіступ у разі десорбції Гідрогену для сумішей  $\text{TiH}_2 + \text{ZrH}_2 + \text{Nb}$ .

**Fig. 5.** Dilatometric heating curves of different blends, the composition of which corresponds to the TNZ (a) and ZTN (b) alloys. The blends contain Nb (curves 1),  $(\text{Ti-Nb})\text{H}_x$  master alloy (2) and  $(\text{Zr-Nb})\text{H}_x$  master alloy (3), the dotted line shows the theoretically calculated shrinkage during hydrogen desorption for blends containing Nb.

Отже, існує інша причина, що впливає на об'ємні ефекти у разі виходу Гідроґену із сумішей різного складу.

Використання наводнених порошків, за усіх їхніх переваг, одночасно створює ризик порушення інтегральності (щільності пакування) спресованих систем у процесі десорбції з них Гідроґену. Зменшення об'єму кожної окремої частинки у разі її дегідрування, за умови недостатньої сили зчеплення між ними, може привести до порушення контактів між частинками із виникненням щілин та збільшенням порожнин у спресованій системі, що підвищує поруватість і зменшує загальний зіступ. Це небажане явище, зазвичай, не проявляється для порошка гідриду титану за відсутності, або за відносно малого вмісту леґувальних частинок у суміші [23], проте, є характерним для високолегованих систем на основі гідриду титану із великою кількістю леґувальних частинок [15]. Також порушення інтегральності є характерним для спресованих частинок гідриду цирконію зі збільшенням лінійних розмірів таких систем на початкових стадіях десорбції Гідроґену ще до початку зіступу [23] внаслідок вивільнення значної пружної енергії, накопиченої під час пресування. Враховуючи поточні результати щодо низької міцності спресованої системи частинок  $ZrH_2$ , це негативне явище стає добре зрозумілим. Тому порушення інтегральності спресованих систем під час виходу Гідроґену з порошків є іншим важливим фактором, крім присутності ненаводненого ніобію, що визначає об'ємні ефекти під час нагрівання кожної із досліджених сумішей.

Відставання експериментального зіступу від теоретично розрахованого та різний зіступ окремих сумішей у температурному інтервалі до  $850^\circ\text{C}$  (рис. 5) пояснюються саме появою додаткових пустот у пресовках на стадії виходу Гідроґену (рис. 6).

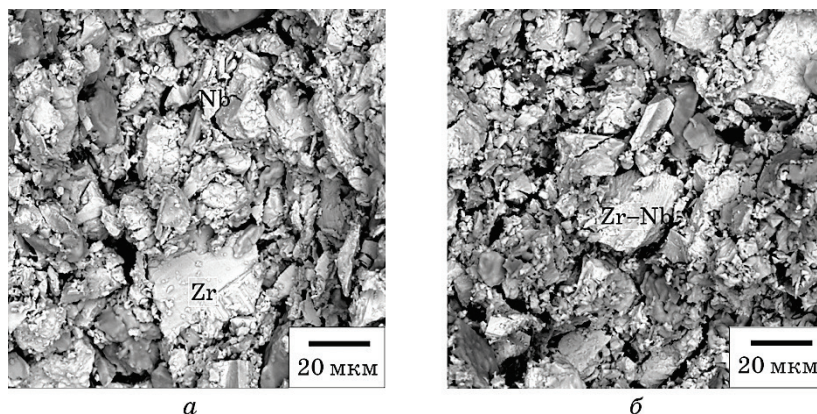
Розрахунок показує, що 2% різниця між експериментальними та теоретичними значеннями лінійного зіступу для сумішей  $TiH_2 + ZrH_2 + Nb$  (рис. 5) відповідає майже 6% збільшенню поруватості для обох досліджених композицій. До того ж, для сумішей  $TiH_2 + ZrH_2 + Nb$ , склад яких відповідає двом стопам (криві 1 на рис. 5, а, б), об'ємні ефекти суттєво різняться: для суміші, збагаченої гідридом цирконію (стоп ZTN, крива 1 на рис. 5, б), за  $500\text{--}600^\circ\text{C}$  збільшення лінійних розмірів є суттєвим внаслідок вже згаданої схильності до порушення інтегральності спресованих частинок  $ZrH_2$  [23], а для суміші, збагаченої гідридом титану (TZN, крива 1 на рис. 5, а) цей ефект практично непомітний. Відповідно до дилатометричних ефектів, густина зразків після завершення виходу Гідроґену є суттєво нижчою за початкову: наприклад, для сумішей, склад яких відповідає стопу TZN, густина знижується від початкового значення  $4,1\text{ г/см}^3$  до  $3,3\text{ г/см}^3$  після нагрівання до  $850^\circ\text{C}$ , а для ZTN — з  $4,4\text{ г/см}^3$  до  $3,5\text{ г/см}^3$  відповідно, і лише у разі подальшого нагрівання та розвитку процесів спікання фіксується збільшення

густини. Незважаючи на різні закономірності об'ємних змін у цих двох випадках, відставання зіступу під час виходу Гідрогену від розрахованого, свідчить про подібність процесів, що відбуваються у спресованих сумішах.

Заміна порошка ніобію на наводнені лігатури обох типів суттєво активує зіступ (рис. 5, криві 2 і 3). Наводнена лігатура  $(\text{Zr-Nb})\text{H}_x$  з високим вмістом Цирконію на початкових стадіях десорбції Гідрогену веде себе подібно до гідриду цирконію, підсилюючи небажаний ефект «розпухання» пресовок близько  $300^\circ\text{C}$ . Проте, за подальшого підвищення температури саме суміші з цією лігатурою демонструють найінтенсивніше зменшення лінійних розмірів порівняно з лігатурою  $(\text{Ti-Nb})\text{H}_x$ , і, особливо, з Ніобієм.

Перші еволюційні зміни у мікроструктурі пресовок (рис. 6) спостерігаються саме у процесі нагрівання до температури  $850^\circ\text{C}$ , яка відповідає завершенню десорбції Гідрогену, але є ще відносно низькою для розвитку інтенсивної взаємної дифузії і спікання частинок. На цій стадії, відповідно до даних дилатометрії, мікроструктурно спостерігається порушення контактів із появою щілин між частинками в усіх типах сумішей. Важливо відмітити, що утворені щілини і пустоти досить хаотично розподілені між різнорідними частинками і не локалізуються у місцях контактів частинок ніобію або лігатур з іншими компонентами суміші (частинками титану і цирконію, що утворилися з відповідних гідридів).

Наступні температури, обрані для дослідження ( $1050$  та  $1250^\circ\text{C}$ ),



**Рис. 6.** Мікроструктура пресованих сумішей складу ZTN після їх нагрівання до  $850^\circ\text{C}$ : із частинками ніобію (а), із частинками лігатури (ідентифіковано окремі характерні частинки) (б).

**Fig. 6.** Microstructure of compacted ZTN blends after heating to  $850^\circ\text{C}$ : with Nb particles (a), with master alloys particles (typical individual particles were identified) (b).

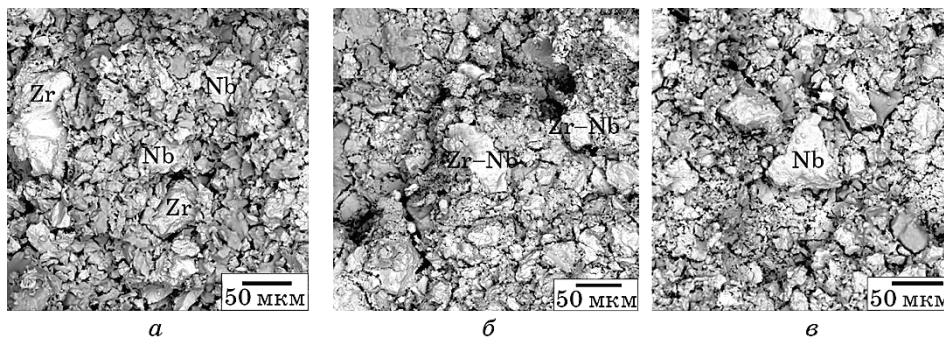


характеризують розвиток процесів спікання і хемічної гомогенізації зневодненої порошкової системи. У випадку нагрівання вище 850°C дилатометричні криві сумішей із частинками ніобію і частинками лігатур (рис. 5) демонструють різний кут нахилу, що свідчить про принципово різне протікання процесів спікання у таких системах.

Вже у разі нагрівання до 1050°C еволюція поруватої структури веде до появи більш виражених пустот між частинками (рис. 7), до цього кількість пустот, відповідно до об'ємних ефектів (рис. 5) стає дещо більшою у пресовках, в які ніобій додавали у чистому вигляді. Розвиток дифузійних процесів у разі нагрівання до 1050°C веде до згладжування поверхонь частинок внаслідок сил поверхневого натягу та початку хемічної гомогенізації системи.

У випадку подальшого нагрівання до 1250°C (рис. 8) система спресованих окремих частинок поступово перетворюється на спечений матеріал із значною поруватістю, причому різниця в об'ємній частці пор для систем з частинками ніобію і лігатури Zr–Nb на цій стадії проявляється ще суттєвіше. Поруватість досить рівномірно розподілена у матриці, наслідуючи межі між стартовими частинками. Розвиток хемічної гомогенізації системи вже йде досить активно, так що замість нелегованих частинок «чистих» металів поступово формується матриця із потрійного стопу Ti–Zr–Nb з вельми неоднорідною локальною концентрацією елементів.

На стадії підвищення температури стартові пустоти і щілини між спресованими частинками поступово трансформуються у відокремлені витягнуті пори, які, маючи тенденцію до зменшення площі по-



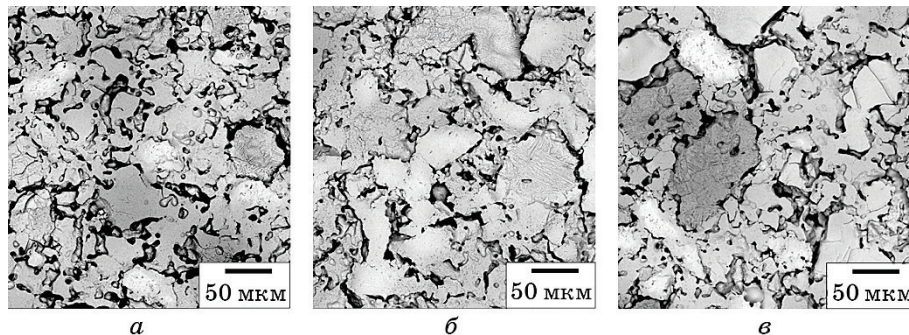
**Рис. 7.** Мікроструктури пресованих сумішей після нагрівання до 1050°C: склад Zr–Nb з частинками Nb (а) і лігатурою Zr–Nb (б), та склад TZN з частинками Nb (в). Крупні характерні частинки ідентифіковано.

**Fig. 7.** Microstructure of compacts heated to 1050°C: Zr–Nb blend with Nb particles (a) and Zr–Nb master alloy (b), and TZN blend with Nb particles (c). Typical large particles were identified.

верхні, активно зменшуються у розмірах. Ізотермічні витримки за 1250°C продовжують вищевказані процеси (рис. 9). Витримка протягом 30 хвилин веде до помітного зменшення загальної частки пор, до цього для зразків із частинками ніобію, поруватість зберігається суттєво вищою, ніж для сумішей із лігатурами. Розвиток гомогенізаційних процесів ще дозволяє розрізнити у сформованій матриці Ti–Zr–Nb місця стартових частинок, які містили Ніобій, завдяки відносно повільному дифузійному переносу цього елементу.

Слід зазначити, що за суттєво більшої поруватості для випадку сумішей з частинками ніобію, пори досить рівномірно розподілені по системі, а не локалізовані поблизу ніобієвих частинок, що було б логічним у разі виключного вкладу ефекту Френкеля у формування пор. Об'ємна частка пор зберігається досить значною (5–8%) для обох стопів, синтезованих з використанням частинок ніобію, навіть після 4-х годинних витримок за 1250°C (рис. 9), коли досягається повна однорідність розподілу легувальних елементів і по усьому об'єму матеріалу формується однофазна ОЦК-мікроструктура.

Дослідження еволюції структури порошкових пресовок у випадку їх трансформації в однорідні масивні стопи підтверджує раніше зроблений висновок [12], що присутність стартових частинок ніобію у сумішах збільшує залишкову поруватість стопів у порівнянні із випадком, коли Ніобій вводиться у вигляді наводнених лігатур. Механізм такого негативного впливу частинок ніобію на еволюцію системи пор можна уявити наступним чином. Вплив частинок ніобію проявляється у разі підвищення температури, будучи ще мало помітним під час десорбції Гідрогену, але, очевидно, вже на цій ста-



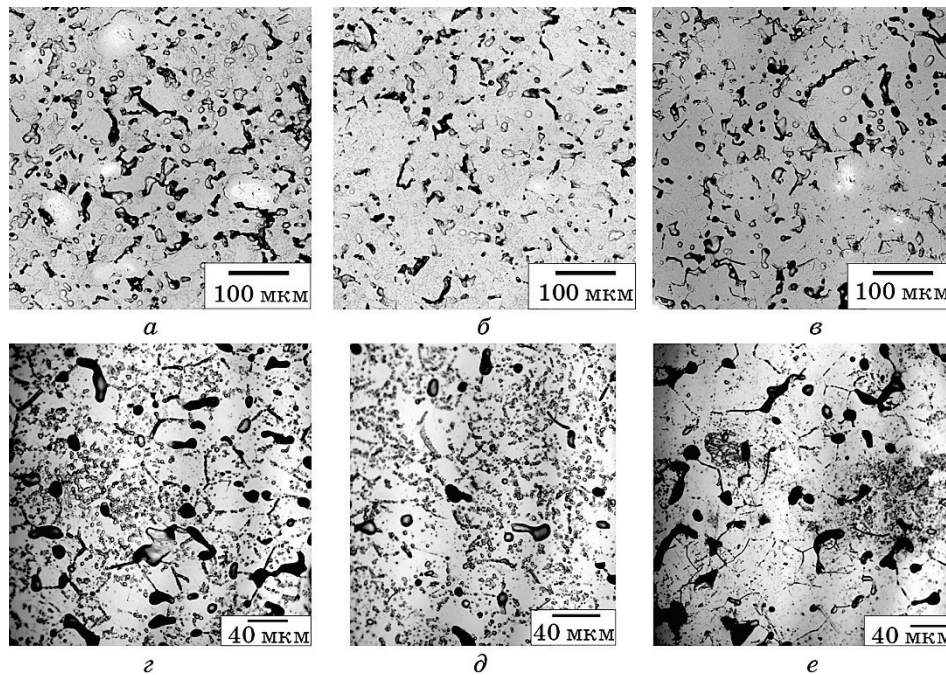
**Рис. 8.** Мікроструктури після нагрівання до 1250°C: склад ZTN з частинками Nb (а) та з лігатурою Zr–Nb (б); склад TZN з частинками Nb (в) (світлі зони збагачені ніобієм).

**Fig. 8.** Microstructure of compacts after heating to 1250°C: ZTN composition with Nb particles (a) and with Zr–Nb master alloy (b); TZN composition with Nb particles (c). Bright areas are enriched with niobium.



дії, порушуючи інтегральність спресованих порошкових систем внаслідок різних об'ємних ефектів наводнених частинок (зіступ у разі десорбції Гідрогену) та ненаводненого ніобію (термічне розширення). З підвищенням температури до 1050°C утворені щілини між частинками стають більш вираженими, їхня ширина збільшується. Слід зазначити, що щілини і пустоти, утворені у разі десорбції Гідрогену, не локалізовані у місцях контактів частинок ніобію з іншими компонентами суміші, а досить хаотично розподілені по об'єму пресовок, переважно, між колишніми гідридними частинками.

Логічно допустити, що утворення таких щілин є найвірогіднішим у місцях, де поміщаються частинки гідриду цирконію, які характеризуються найменшою силою зчеплення з іншими компонентами системи. Таким чином, ненаводнені частинки ніобію створюють особливу підсистему в порошковій суміші, на противагу до наводнених частинок, які складають іншу підсистему. Саме наявність двох порошкових підсистем, які характеризуються принципово різними об'ємними ефектами на стадії десорбції Гідрогену (зменшен-



**Рис. 9.** Мікроструктури за 1250°C після витримки 30 хвилин (а–в) та 4 години (г–е): ZTN з ніобієм (а, г), з лігатурою (б, д), ZTN з ніобієм (в, е).

**Fig. 9.** Microstructures after holding at 1250°C for 30 minutes (a–в) and 4 hours (г–е): ZTN with Nb powder (а, г), with master alloy (б, д), ZTN with Nb (в, е).

ня об'єму у випадку виходу Гідроґену з кристалічної ґратниці і, протилежно йому, термічного розширення), є передумовою до порушення інтегральності усього порошкового ансамблю та відповідної еволюції системи пор зі збільшенням об'ємної частки пустот. Розвиток взаємної дифузії між компонентами системи за подальшого підвищення температури дає додатковий вклад у поруватість, завдяки прояву ефекту Френкеля у дифузійних парах Титан–Ніобій та Цирконій–Ніобій, в яких різниця дифузійної рухливості елементів є максимальною [24]. Водночас, враховуючи відсутність помітно збільшеної поруватості в околі ніобієвих частинок на стадії розвитку і завершення хемічної гомогенізації системи (рис. 9), можна стверджувати, що вклад ефекту Френкеля в кінцеву поруватість, вочевидь, є меншим, ніж вклад об'ємних ефектів у випадку нагрівання.

Використання наводнених лігатур, порівняно з порошком ніобію, мінімізує поруватість з наступних причин. Досить крихкі лігатури мають механізм компактування, схожий з механізмом компактування гідридних частинок, тобто вони здатні руйнуватися під дією тисків пресування, що веде до щільного прилягання утворених фрагментів і зниження об'ємної частки початкових пустот у пресовках. Десорбція Гідроґену з лігатур проходить практично одночасно із десорбцією Гідроґену з обох гідридів, тому подібність поведінки усіх частинок у суміші викликає менші порушення інтегральності спресованої системи. Таким чином, зберігається відносно мала об'ємна частка пустот за подальшого нагрівання, і відбувається досить легке заліковування цих пустот у процесі спікання. Слід згадати і той факт, що вихід Гідроґену з частинок лігатур підвищує їх дефектність, що також позитивно впливає на активацію спікання та хемічну гомогенізацію. Нарешті, у разі дифузійного розчинення лігатур у матриці Zr–Ti прояв ефекту Френкеля є меншим внаслідок меншого концентраційного градієнта між сусідніми частинками.

#### 4. ВИСНОВКИ

1. На основі систематичного дослідження об'ємних ефектів та еволюції мікроструктури у разі спікання багатокомпонентних сумішей наводнених порошків, встановлено механізми формування поруватих станів у випадку синтезу стопів системи Zr–Ti–Nb.
2. Одночасна присутність у сумішах гідридів титану і цирконію, та ненаводненого порошку ніобію, які складають дві порошкові підсистеми, що суттєво відрізняються за механічними характеристиками і об'ємними ефектами у разі нагрівання, веде до порушення інтегральності та збільшення поруватості таких систем у разі синтезу стопів.

3. Різниця об'ємних ефектів (зменшення об'єму гідридних частинок під час десорбції Гідрогену та термічне розширення частинок ніобію) за недостатньої сили зчеплення між частинками, особливо  $ZrH_2$ , викликає появу пустот у спресованій порошковій системі, а ефект Френкеля з розвитком хемічної гомогенізації вносить додатковий вклад у збільшення поруватості.

4. Зменшити кінцеву поруватість можливо завдяки використанню у сумішах разом із гідридними порошками наводнених лігатур Zr–Nb та Ti–Nb, що забезпечує схожі об'ємні ефекти під час десорбції Гідрогену з усіх компонентів системи та зменшення прояву ефекту Френкеля.

## ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. M. Niinomi, *Metall. Mater. Trans. A*, **33**: 477 (2002).
2. M. Niinomi, M. Nakai, and J. Hieda, *Acta Biomaterialia*, **8**: 3888 (2012).
3. M. Takahashi, E. Kobayashi, H. Doi, T. Yoneyama, and H. Hamanaka, *J. Jpn. Inst. Met.*, **64**: 1120 (2000).
4. І. О. Скиба, О. М. Івасишин, О. П. Карасевська, П. Є. Марковський, *Біосумісний сплав із низьким модулем пружності на основі системи цирконій–титан*, патент України № 102455 (Опубліковано 10 липня 2013 р.).
5. H. C. Hsu, S. C. Wu, Y. C. Sung, and W. F. So, *J. Alloys Compd.*, **488**: 279 (2009).
6. G. J. Yang and T. Zhang, *J. Alloys Compd.*, **392**: 291 (2005).
7. О. М. Івасишин, А. А. Попов, О. П. Карасевская, П. Е. Марковский, Б. Н. Мордюк, И. А. Скиба, А. Г. Илларионов, *Металлофиз. Новейшие технол.*, **33**, № 5: 675 (2011).
8. С. В. Гриб, А. Г. Илларионов, А. А. Попов, О. М. Івасишин, *Физ. мет. металловед.*, **115**, № 6: 638 (2014).
9. A. N. Timoshevskii, S. Yablonovskyy, and O. M. Ivasishin, *Functional Materials*, **19**, No. 2: 266 (2012).
10. A. Bandyopadhyay, F. Espana, V. K. Balla, S. Bose, Y. Ohgami, and N. M. Davies, *Acta Biomaterialia*, **6**, No. 4: 1640 (2010).
11. J. P. Li, P. Habibovic, C. E. Wilson, J. R. de Wijn, C. A. van Blitterswijk, and K. de Groot, *Biomaterials*, **28**, No. 18: 2810 (2007).
12. Д. В. Оришич, Д. Г. Саввакін, О. О. Стасюк, Б. Я. Меламед, *Металлофиз. новітні технол.*, **41**, № 2: 213 (2019).
13. О. М. Івасишин, Д. Г. Саввакін, *Фізико-хімічна механіка матеріалів*, **51**, № 4: 27 (2015).
14. O. M. Ivasishin, D. G. Savvakina, V. S. Moxson, V. A. Duz, and C. Lavender, *Proc. of 11<sup>th</sup> World Conf. on Titanium (June 3-7, 2007)* (Kyoto: Japan Institute of Metals: 2007), vol. 1, p. 757.
15. O. M. Ivasishin and D. G. Savvakina, *Key Engineering Materials*, **436**: 113 (2010).
16. F. H. Froes and D. Eylon, *Inter. Mater. Rev.*, **35**, No. 3: 162 (1990).
17. Dmytro Savvakina, Orest Ivasishin, Denys Oryshych, Oleksandr Stasiuk, and Li Yuanyuan, *14<sup>th</sup> World Conf. on Titanium (June 10-14, 2019)*

- (Nantes, France: 2019).
18. Д. Г. Саввакін, Н. М. Гуменяк, *Металлофиз. новейшие технол.*, **35**, № 3: 349 (2013).
  19. Д. Г. Саввакін, М. М. Гуменяк, М. В. Матвійчук, О. Г. Моляр, *Фізико-хімічна механіка матеріалів*, **47**, № 5: 72 (2011).
  20. M. P. Puls, San-Qiang Shi, and J. Rabier, *J. Nuclear Materials*, **336**, No. 1: 73 (2005).
  21. М. А. Филянд, Е. И. Семенова, *Свойства редких элементов. Справочник* (Москва: Металлургия: 1964).
  22. P. R. V. Evans, *J. Less-Common Metals*, **4**: No. 1: 78 (1962).
  23. О. М. Івасишин, О. П. Карасевська, Д. Г. Саввакін, М. М. Гуменяк, Я. І. Мельник, О. О. Стасюк, *Металлофиз. новейшие технол.*, **38**, № 11: 1527 (2016).
  24. *DICTRA TM Database*, [www.dictra.com](http://www.dictra.com)

## REFERENCES

1. M. Niinomi, *Metall. Mater. Trans. A*, **33**: 477 (2002).
2. M. Niinomi, M. Nakai, and J. Hieda, *Acta Biomaterialia*, **8**: 3888 (2012).
3. M. Takahashi, E. Kobayashi, H. Doi, T. Yoneyama, and H. Hamanaka, *J. Japan Institute Metals Materials*, **64**, Iss. 11: 1120 (2000).
4. І. О. Skyba, О. М. Ivasishin, О. Р. Karasevs'ka, and P. Ye. Markovs'kyi, *Biosumisnyy Splav iz Nyz'kym Modulem Pruzhnosti na Osnovi Systemy Tsyroniy–Tytan* [Biocompatible Alloy with Low Modulus of Elasticity Based on Zirconium–Titanium System], Patent of Ukraine No. 102455 (Published July 10, 2013) (in Ukrainian).
5. H. C. Hsu, S. C. Wu, Y. C. Sung, and W. F. So, *J. Alloys Compd.*, **488**: 279 (2009).
6. G. J. Yang and T. Zhang, *J. Alloys Compd.*, **392**: 291 (2005).
7. О. М. Ivasishin, А. А. Popov, О. Р. Karasevskaya, P. E. Markovskiy, B. N. Mordyuk, I. A. Skiba, and A. G. Illarionov, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **33**, No. 5: 675 (2011) (in Russian).
8. S. V. Grib, A. G. Illarionov, A. A. Popov, and O. M. Ivasishin, *Fiz. Met. Metallogr.*, **115**, No. 6: 600 (2014).
9. A. N. Timoshevskii, S. Yablonovskiy, and O. M. Ivasishin, *Functional Materials*, **19**, No. 2: 266 (2012).
10. A. Bandyopadhyay, F. Espana, V. K. Balla, S. Bose, Y. Ohgami, and N. M. Davies, *Acta Biomaterialia*, **6**, No. 4: 1640 (2010).
11. J. P. Li, P. Habibovic, M. van den Doel, C. E. Wilson, J. R. de Wijn, C. A. van Blitterswijk, and K. de Groot, *Biomaterials*, **28**, Iss. 18: 2810 (2007).
12. D. V. Oryshych, D. H. Savvakina, О. О. Stasyuk, and B. Ya. Melamed, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **41**, No. 2: 213 (2019) (in Ukrainian).
13. О. М. Ivasishin and D. H. Savvakina, *Physicochemical Mechanics of Materials*, **51**, No. 4: 27 (2015) (in Ukrainian).
14. О. М. Ivasishin, D. G. Savvakina, V. S. Moxson, V. A. Duz, and C. Lavender, *Proc. of 11<sup>th</sup> World Conf. on Titanium (June 3-7, 2007)* (Kyoto: Japan Institute of Metals: 2007), vol. 1, p. 757.
15. О. М. Ivasishin and D. G. Savvakina, *Key Eng. Mater.*, **436**: 113 (2010).

16. F. H. Froes and D. Eylon, *Inter. Mater. Rev.*, **35**, No. 3: 162 (1990).
17. Dmytro Savvakín, Orest Ivasishin, Denys Oryshych, Oleksandr Stasiuk, and Li Yuanyuan, *14<sup>th</sup> World Conf. on Titanium (June 10–14, 2019)* (Nantes, France: 2019).
18. D. G. Savvakín and N. M. Gumenyak, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **35**, No. 3: 349 (2013) (in Russian).
19. D. H. Savvakín, M. M. Humenyak, M. V. Matviychuk, and O. H. Molyar, *Physicochemical Mechanics of Materials*, **47**, No. 5: 72 (2011) (in Ukrainian).
20. M. P. Puls, San-Qiang Shi, and J. Rabier, *J. Nuclear Materials*, **336**, No. 1: 73 (2005).
21. M. A. Filyand and E. I. Semenova, *Svoystva Redkikh Elementov. Spravochnik* [Properties of rare elements. Handbook] (Moscow: Metallurgiya: 1964) (in Russian).
22. P. R. V. Evans, *J. Less-Common Metals*, **4**: No. 1: 78 (1962).
23. O. M. Ivasishin, O. P. Karasevska, D. G. Savvakín, M. M. Humenyak, Ya. I. Melnyk, and O. O. Stasiuk, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **38**, No. 11: 1527 (2016) (in Ukrainian).
24. *DICTRA TM Database*, [www.dictra.com](http://www.dictra.com)