



AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE

DZIEDZINA NAUK INŻYNIERYJNO-TECHNICZNYCH

DYSCYPLINA INŻYNIERIA MATERIAŁOWA

ROZPRAWA DOKTORSKA

*Badanie procesu utleniania, korozji elektrochemicznej i wybranych
właściwości mechanicznych materiałów spiekanych na osnowie
cyrkonu*

mgr inż. Radosław Wnuk

Promotor rozprawy: prof. dr hab. inż. Lucyna Jaworska

Promotor pomocniczy: dr. inż. Michał Stępień

Praca wykonana: **Akademia Górniczo-Hutnicza** im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział
Inżynierii Metali i Informatyki Przemysłowej

Kraków, 2025

Składam serdeczne podziękowania
Pani promotor prof. dr hab. inż. Lucynie Jaworskiej za nieocenioną pomoc,
cenne rady oraz cierpliwość
Promotorowi pomocniczemu dr inż. Michałowi Stępniovi za pomoc oraz cenne
uwagi
dr inż. Piotrowi Nodze, rodzicom oraz bliskim za wsparcie oraz motywację do
pracy

Spis treści

Streszczenie	5
Abstract	6
1. Charakterystyka cyrkonu i jego stopów	7
1.1. Zarys Historyczny	7
1.2. Minerale i występowanie	8
1.3. Właściwości fizyczne	8
1.4. Właściwości mechaniczne	9
1.5. Właściwości chemiczne	10
1.6. Produkcja metalicznego cyrkonu	12
1.6.1. Proces produkcji cyrkonu Van Arkela-de Boera	13
1.6.2. Proces produkcji cyrkonu Krolla	13
1.7. Separacja hafnu	14
1.7.1. Ekstrakcja rozpuszczalnikami	15
1.7.2. Wymiana jonowa	16
1.7.3. Krystalizacja frakcyjna	16
1.8. Wytwarzanie materiałów z cyrkonu	17
1.9. Metody wytwarzania proszków cyrkonu	17
1.9.1. Redukcja heksachlorocykonianu potasu przez sól	18
1.9.2. Redukcja dwutlenku cyrkonu przez wapń lub hydrat wapnia	18
1.9.3. Redukcja fluorku cyrkonu (ZrF_4) przez wapń albo heksachlorocykonian potasu K_2ZrF_6 przez potas	19
1.9.4. Metoda amalgamatu	20
1.9.5. Rozpylanie plazmowe w próżni	21
1.10. Zastosowanie proszków cyrkonu	21
1.10.1. Konsolidacja proszków metali metodą spiekania plazmowego SPS	22
1.10.2. Konsolidacja mieszanin proszków cyrkonowych metodą KOBO	24
1.11. Stopy cyrkonu	24
1.11.1. Wieloskładnikowe stopy cyrkonu	24
1.11.2. Dwuskładnikowe stopy cyrkonu	25
1.12. Odporność korozyjna cyrkonu i jego zastosowania w technologii jądrowej oraz biomedyczne	27
2. Cel i teza pracy	34
2.1. Cel pracy	34
2.2. Teza pracy	34
3. Zakres badawczy pracy	34
4. Przygotowanie materiałów do badań	36

4.1.	Funkcja dodatków stopowych w postaci Cu, Nb oraz Mn	36
4.2.	Charakterystyka proszków przeznaczonych do badań.....	36
4.3.	Mieszanie proszków w młynie planetarnym	37
4.4.	Spiekanie proszków cyrkonowych metodą SPS	38
4.5.	Oznaczanie zawartości tlenu, wodoru i azotu proszku i spieku cyrkonowego.....	39
4.6.	Konsolidacja mieszanin proszków cyrkonowych metodą KOB0	40
5.	Badanie wybranych właściwości spieków cyrkonowych.....	41
5.1.	Badania składu fazowego spieków cyrkonowych metodą dyfrakcji rentgenowskiej XRD	41
5.2.	Badania mikrostruktury spieków cyrkonowych otrzymanych metodą SPS.....	43
5.3.	Pomiary gęstości materiałów otrzymanych z proszków cyrkonowych.....	46
5.4.	Pomiary twardości spieków cyrkonowych otrzymanych metodą SPS oraz KOB0	49
5.5.	Badanie modułu Younga spieków cyrkonowych metodą ultradźwiękową	52
5.6.	Badania właściwości mechanicznych spieków cyrkonowych w wysokich temperaturach.....	53
6.	Badanie procesu utleniania termicznego spieków cyrkonowych	57
6.1.	Pomiary grubości warstw tlenkowych spieków cyrkonowych powstałych w wyniku wyżarzania w piecu przez 90 minut	57
6.2.	Analiza EDS utlenionych spieków cyrkonowych.....	58
6.3.	Mikrostruktury spieków cyrkonowych po procesie utleniania w powietrzu, w piecu w temperaturze 300°C, 500°C, 700°C.....	59
6.4.	Analiza termogravimetryczna TGA spieków cyrkonowych	60
6.5.	Analiza składu fazowego spieków cyrkonowych po utlenianiu w 700°C, w czasie 10 godzin	63
6.6.	Obliczanie energii aktywacji procesu utleniania spieków cyrkonowych	65
7.	Badanie procesu utleniania elektrochemicznego spieków cyrkonowych.....	70
7.1.	Anodowanie spieków cyrkonowych w 1 molowym roztworze kwasu ortofosforowego H ₃ PO ₄	70
7.2.	Pomiar grubości warstw tlenkowych spieków cyrkonowych po anodowaniu.....	72
7.2.1.	Wyznaczanie grubości warstw tlenkowych metodą elipsometri optycznej	74
7.2.2.	Wyznaczanie grubości warstw tlenkowych z prawa Faradaya.....	77
7.3.	Badanie odporności korozyjnej spieków cyrkonowych metodą elektrochemiczną	78
7.4.	Badanie odporności na zarysowanie metodą Scratch Test spieków cyrkonowych	82
	Podsumowanie	85
	Wnioski.....	87
	Bibliografia	89
	Spis tabel	104
	Spis ilustracji.....	105

Streszczenie

Cyrkon jest metalem charakteryzującym się wysoką odpornością korozyjną, wysoką temperaturą topnienia, wytrzymałością mechaniczną oraz biokompatybilnością. Elementy ze stopów tego materiału stosowane do celów nuklearnych mają stosunkowo prosty kształt i są otrzymywane metodą topienia, przeróbki plastycznej i obróbki cieplnej. Bardziej złożone kształty otrzymuje się z odlewów metodami obróbki skrawaniem co generuje straty materiałowe. Z tego powodu do produkcji elementów cyrkonowych o bardziej złożonych kształtach korzystne jest zastosowanie technologii metalurgii proszków. Części z cyrkonu i jego stopów można wytwarzać przez prasowanie i spiekanie w temperaturach znacznie poniżej temperatury topnienia materiału. Prowadzone badania skupiają się przede wszystkim na materiałach spiekanych na osnowie cyrkonu z różnymi dodatkami stopowymi. Głównym celem badań dotyczących cyrkonu jest otrzymanie materiałów spiekanych, które zostaną zbadane pod kątem odporności korozyjnej, termicznej i wytrzymałościowej w celu określenia potencjału ich zastosowań głównie w przemyśle nuklearnym oraz medycznym. Materiały przeznaczone do badań otrzymano metodą metalurgii proszków. Spieki charakteryzują się porowatością resztkową. Do konsolidacji mieszanek proszków uzyskanych w młynku kulowym użyto metody spiekania iskrą elektryczną SPS (ang. Spark Plasma Sintering). Główną zaletą tej metody jest możliwość wytwarzania materiałów o porowatości mniejszej niż 1%.

Badania korozyjne zostały przeprowadzone metodą elektrochemiczną w roztworze soli. Badania utleniania zostały przeprowadzone w piecu próżniowym. Skład chemiczny oraz mikrostruktura otrzymanych materiałów (przed i po procesie utleniania) zostały zbadane przy pomocy skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). W celu określenia składu fazowego spieków przed oraz po procesie utleniania zostały przeprowadzone badania dyfrakcji rentgenowskiej. Analiza termograwimetryczna (TGA) w powietrzu została prowadzona do temperatury 800°C w celu oceny zmiany masy próbki pod wpływem utleniania w zależności od czasu grzania. Właściwości mechaniczne zostały określone w próbie rozciągania przeprowadzonej w temperaturach od 300°C, 500°C, 700°C.

Abstract

Zirconium is a metal characterized by high corrosion resistance, high melting point, mechanical strength, and biocompatibility. Components made of alloys of this material for nuclear applications have a relatively simple shape and are obtained through melting, plastic processing, and heat treatment. More complex shapes are produced from castings by machining methods, which generate material losses. For this reason, powder metallurgy technology is advantageous for the production of zirconium components with more complex geometries. Parts made of zirconium and its alloys can be manufactured by pressing and sintering at temperatures significantly below the melting point of the material. Current research focuses primarily on zirconium-based sintered materials with various alloying additions. The main objective of zirconium research is to obtain sintered materials that will be tested for corrosion, thermal, and strength resistance, in order to assess their potential applications mainly in the nuclear and medical industries. Materials for the study were produced using powder metallurgy. The sinters are characterized by residual porosity. For the consolidation of powder mixtures obtained in a ball mill, the Spark Plasma Sintering (SPS) method was used. The main advantage of this method is the ability to produce materials with porosity of less than 1%.

Corrosion tests were carried out by the electrochemical method in a salt solution. Oxidation tests were conducted in a vacuum furnace. The chemical composition and microstructure of the obtained materials (before and after the oxidation process) were examined using scanning electron microscopy (SEM). To determine the phase composition of the sinters before and after oxidation, X-ray diffraction measurements were performed. Thermogravimetric analysis (TGA) in air was carried out up to 800°C to assess the mass change of the sample under oxidation depending on heating time. Mechanical properties were determined in a tensile test conducted at 300°C, 500°C, and 700°C.

1. Charakterystyka cyrkonu i jego stopów

1.1. Zarys Historyczny

W 1789 roku Martin Heinrich Klaproth, analizując minerał znany jako „żargon” pochodzący ze Sri Lanki, odkrył tlenek, którego nie potrafił zidentyfikować, a który później został nazwany cyrkonią [1]. W 1824 roku Jöns Jacob Berzelius, poprzez ogrzewanie heksafluorocyronianu potasu z potasem w zamkniętym naczyniu uzyskał pierwszy metaliczny cyrkon w postaci zanieczyszczonego czarnego proszku [2]. Kolejne przełomy miały miejsce, gdy w 1865 roku L. Troost zredukował czterochlorek cyrkonu za pomocą magnezu [3]. W 1904 roku D. Lely i L. Hamburger wyprodukowali stosunkowo czysty cyrkon, redukując czterochlorek cyrkonu sodem. Ich prace umożliwiły wytworzenie plastycznych i odpornych na korozję granulek cyrkonu [4]. Przełomowy okazał się proces jodkowy opracowany w latach 20. XX wieku przez Van Arkela, De Boera i Fasta, który pozwolił na produkcję ciągłego cyrkonu o wysokiej czystości, co otworzyło drzwi do jego obróbki na zimno [5, 6]. Wczesne zastosowania cyrkonu obejmowały pirotechniczne urządzenia, takie jak zapalniki, podkłady amunicyjne, fajerwerki, a także jako materiał pochłaniający gazy w lampach próżniowych [7].

W 1945 roku Amerykańskie Biuro Kopalń zainicjowało projekt mający na celu ekonomiczną produkcję cyrkonu, a jego kierownictwo powierzono W. J. Krollowi, który w 1938 roku po raz pierwszy przeprowadził redukcję czterochloru cyrkonu magnezem. Do 1947 roku pilotażowa fabryka produkowała 120 kg gąbki cyrkonowej miesięcznie, która miała zastosowanie w urządzeniach chemicznych i jądrowych [7, 8]. W tym samym czasie naukowcy z Massachusetts Institute of Technology i Oak Ridge National Laboratory ocenili cyrkon jako doskonały materiał do zastosowań nuklearnych, co doprowadziło do jego wyboru jako materiału konstrukcyjnego prototypu rdzenia paliwowego podwodnego reaktora termicznego. Obecnie globalne wydobycie rud cyrkonu wynosi około 900 000 ton rocznie, z czego 85% cyrkonu trafia do przemysłu jądrowego. Wzrost zapotrzebowania na energię jądrową spowoduje zwiększenie produkcji cyrkonu, a technologię jego wytwarzania posiada jedynie kilka głównie USA, Francji i Rosji [9].

1.2. Mineraly i występowanie

Cyrkon jest dziewiątym według zawartości w skorupie ziemskiej metalem, wynoszącej 0,016–0,025% mas. [10], czyli około jednej dwudziestej koncentracji tytanu, ale jest bardziej obfity niż nikiel, miedź czy cynk. Występuje wyłącznie w formie całkowicie utlenionej, nigdy jako wolny metal. Znanych jest ponad 40 minerałów zawierających cyrkon, które można pogrupować następująco:

- ortokrzemiany cyrkonu
- dwutlenek cyrkonu i jego różne odmiany
- węglany cyrkonu z sodem, wapniem i innymi pierwiastkami: weloganit oraz inne, w tym cyrkonolit ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$) [10].

Cyrkon (ZrSiO_4) jest głównym minerałem cyrkonu, występującym jako minerał akcesoryjny w skałach magmowych, takich jak granit, sjenit nefelinowy i pegmatyt, a także w skałach metamorficznych i osadowych. Jego wydobycie jest ekonomicznie uzasadnione głównie w złożach piasków mineralnych, które są intensywnie eksploatowane w miejscach gdzie jest go najwięcej głównie: na Florydzie, w Australii, Republice Południowej Afryki, Rosji, Kazachstanie, Indiach oraz mniejsze złoża w Malezji, Tajlandii czy na Sri Lance. Cyrkon jest uzyskiwany jako produkt uboczny. Jego obecność w rudach jest często związana z hafnem, który występuje w postaci roztworu stałego o nieograniczonej rozpuszczalności w fazie stałej najczęściej w ilości 1,5–2,5%, choć wykryto też wyższe zawartości. Różne minerały, w tym hafnon, mogą być wydobywane jednocześnie, a ich zawartość uranu i toru często wzrasta w rudach o wyższej zawartości hafnu. Australia i RPA są głównymi eksporterami cyrkonu, który jest wykorzystywany w przemyśle metalurgicznym, chemicznym i wielu innych zastosowaniach [11].

1.3. Właściwości fizyczne

Cyrkon metaliczny to bardzo wytrzymały, plastyczny, ciągliwy, lśniący metal, który przez swoje srebrno-szare zabarwienie przypomina stal nierdzewną. W warunkach otoczenia czysty cyrkon krystalizuje w heksagonalnej gęsto upakowanej strukturze (hcp), znanej jako faza α , która jest stabilna w przedziale od -73°C do 852°C . Przy ciśnieniu atmosferycznym i temperaturze do 862°C przemienia się w strukturę regularną przestrzennie centrowaną (bcc)

fazą β , która jest stabilna w zakresie temperatur od 862°C do punktu topnienia. Wraz ze wzrostem ciśnienia, α -Zr (P63/mmc) przekształca się w inną strukturę heksagonalną, nazwaną fazą ω (P6/mmm), która ma trzy atomy na komórkę elementarną. Fazę ω -Zr można uznać za metastabilną fazę w warunkach normalnych [14, 15, 16]. Przejście fazowe od α -Zr do β -Zr pod ciśnieniem atmosferycznym następuje w 862°C. Ciśnienie przejścia od α -Zr do ω -Zr szacuje się na 2,10 GPa w 27°C, a przewidywany punkt potrójny ma współrzędne 6,35 GPa i 637°C [17, 18]. Stwierdzono, że indukowana ciśnieniem transformacja w strukturach (hcp) przebiega dwoma różnymi drogami: drogą bezpośrednią – $\alpha \rightarrow \omega$ i drogą pośrednią – $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \omega$ [19]. Poniżej w Tabeli 1-1 przedstawiono wybrane właściwości fizyczne metalicznego cyrkonu

Tabela 1-1 Wybrane właściwości fizyczne cyrkonu [20].

Względna masa atomowa	91,224
Liczba atomowa	40
Promień atomowy	206 pm
Elektroujemność	1,22
Temperatura topnienia	1860°C
Temperatura wrzenia	3850°C
Temperatura przemiany $\omega \rightarrow \alpha$	-73°C
Temperatura przemiany $\alpha \rightarrow \beta$	862°C
Ciepło syntezy jądrowej	2,3*10 ⁴ J/mol
Ciepło parowania	5,96*10 ⁴ J/mol
Rezystancja	3,89*10 ⁻⁵ Ω cm
Przewodność cieplna w 298 K	21,1 Wm ⁻¹ K ⁻¹
Przewodność cieplna w 373 K	20,4 Wm ⁻¹ K ⁻¹
Przewodność cieplna w 573 K	18,7 Wm ⁻¹ K ⁻¹
Gęstość α -Zr	6,51 g/cm ³
Gęstość β -Zr	6,05 g/cm ³

1.4. Właściwości mechaniczne

Chociaż cyrkon jest metalem o wysokiej temperaturze topnienia, jego właściwości mechaniczne są podobne do właściwości metali o niskiej temperaturze topnienia. Jego granica plastyczności jest dość niska, a wytrzymałość na rozciąganie szybko maleje przy wzroście temperatury. Właściwości mechaniczne cyrkonu są silnie uzależnione od jego czystości, zwłaszcza zawartości tlenu, azotu i wodoru, zastosowanej obróbki na zimno oraz struktury krystalograficznej. Kuty lub walcowany cyrkon wykazuje wyraźną anizotropowość właściwości mechanicznych zarówno w stanie formowanym, jak i po wyżarzaniu. Czysty cyrkon jest ciągliwy w temperaturach ciekłego azotu. Jest narażony na kruchość wodorową,

gdy zawartość wodoru znacznie przekracza rozpuszczalność wodoru. W tabeli 1-2 podano typowe wartości bardziej istotnych właściwości mechanicznych cyrkonu.

Tabela 1-2 Właściwości mechaniczne cyrkonu [1, 20].

Właściwości	Temperatura [°C]		
	20	200	300
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	300 - 450	200 - 250	150 - 180
Granica sprężystości [MPa]	200 - 300	110 - 130	75 - 85
Wydłużenie [%]	25 - 35	50 - 60	45 - 55
Moduł sprężystości [MPa]	7,5*10 ⁴	7,5*10 ⁴	7,5*10 ⁴
Moduł ścinania [GPa]	36,5	36,5	36,5
Współczynnik Poissona	0,35	0,35	0,35

1.5. Właściwości chemiczne

Cyrkon jest bardzo reaktywnym metalem, który poddany działaniu powietrza lub roztworów wodnych szybko tworzy na swojej powierzchni stabilną, przylegającą warstwę tlenku, odpowiedzialną za jego wysoką odporność korozyjną. W większości środowisk cyrkon jest bardziej odporny na korozję niż tytan czy stal nierdzewna. Jego odporność na kwasy jest porównywalna z odpornością tantalu, jednak w przeciwieństwie do tantalu, cyrkon jest także odporny na odczynniki zasadowe (alkaliczne). Cyrkon wykazuje również odporność na agresywne substancje, takie jak kwas siarkowy. Z drugiej strony, jony fluoru intensywnie oddziałują z cyrkonem, a nawet minimalna obecność tych substancji może znacząco zmniejszyć jego odporność na korozję.

W kontekście kwasu siarkowego cyrkon utrzymuje dobrą odporność w temperaturach do 150°C i stężeniach do 70%. Należy jednak pamiętać, że w przypadku połączeń spawanych spoiny oraz obszary wpływu ciepła są bardziej podatne na korozję. Proces wyżarzania może ograniczyć korozję. Zanieczyszczenia jonami żelaza, miedzi oraz azotanów kwasu siarkowego mogą obniżyć odporność na korozję. Cyrkon wykazuje zwiększoną reaktywność w stężeniach powyżej 75% w kwasie siarkowym, nawet w temperaturze pokojowej.

Odporność na korozję w kwasie solnym jest doskonała w temperaturach do 130°C oraz w stężeniu do 37%. Jednakże, nawet niewielkie ilości jonów żelaza lub miedzi mogą prowadzić do poważnych pęknięć i uszkodzeń naprężeniowych. W kwasie azotowym cyrkon cechuje się bardzo dobrą odpornością w stężeniach do 90% oraz temperaturach do 200°C. W wyższych stężeniach, powyżej 65%, może wystąpić pękanie korozyjne, jeżeli występują wysokie

naprężenia rozciągające. Odporność na korozję w kwasie fosforowym jest znakomita w stężeniach poniżej 40% i temperaturach do 175°C [20, 21].

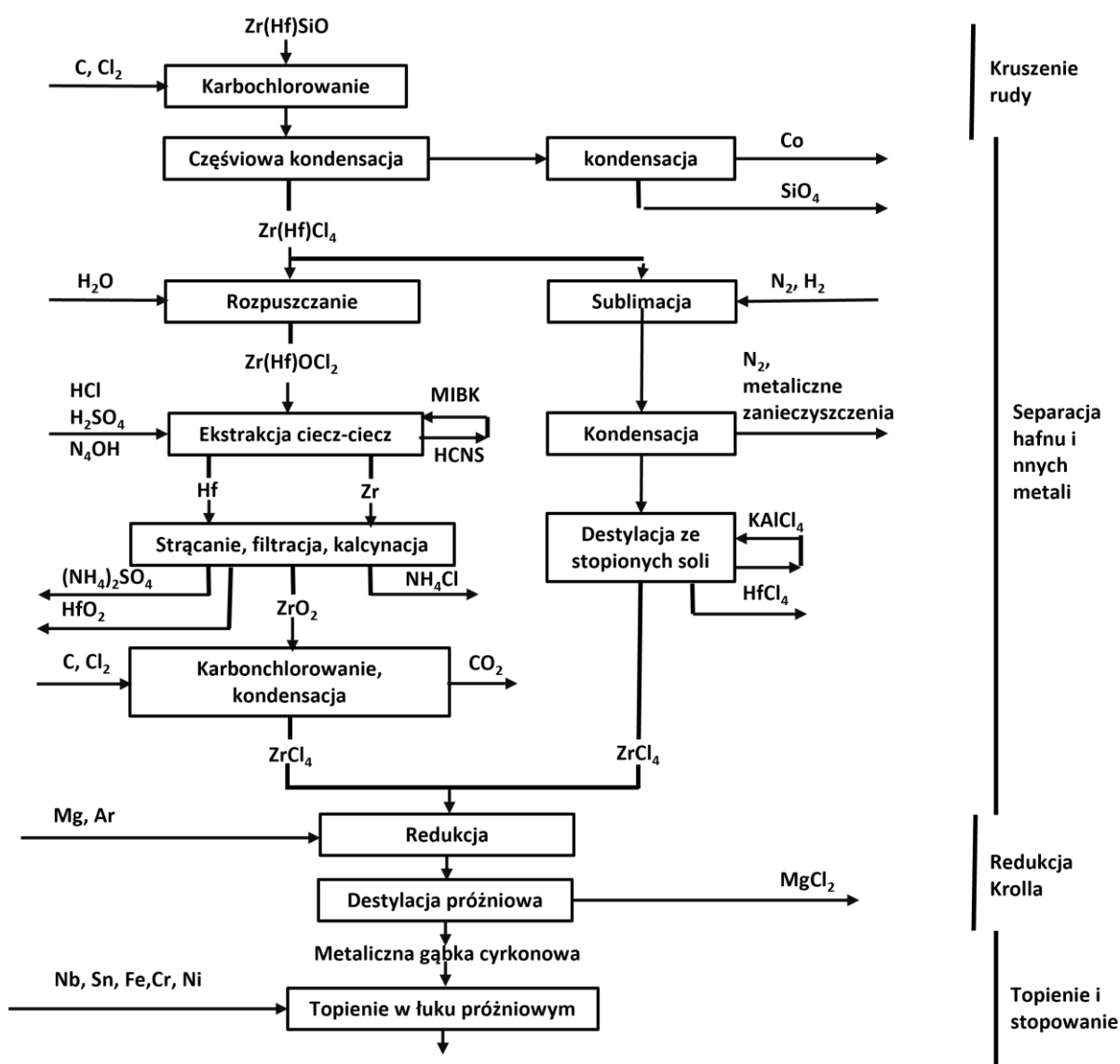
Cyrkon wykazuje dużą reaktywność z kwasem fluorowodorowym, nawet w stężeniach poniżej 0,1%. Jego odporność na wodorotlenek sodu oraz potasu jest wyśmienita we wszystkich stężeniach, aż do temperatury wrzenia. Cyrkon pozostaje odporny na stopiony wodorotlenek sodu w temperaturach do 1000°C i doskonale znosi większość związków organicznych.

Powyżej 200°C cyrkon tworzy widoczną barwną powłokę interferencyjną w powietrzu, a przy 400°C przylegająca warstwa tlenku staje się czarna. Powyżej 540°C formuje się luźno szaro-biała warstwa tlenku, która może ulegać kruchości po dłuższej ekspozycji. Maksymalna temperatura robocza cyrkonu wynosi około 450°C, a krótka obróbka na gorąco, jak kucie czy walcowanie, odbywa się w przedziale 550°C - 1000°C, po czym usuwana jest warstwa tlenkowa.

Cyrkon utlenia się powoli w powietrzu; proces utleniania jest egzotermiczny, a dla proszków czy metalu gąbkowego o dużej powierzchni właściwej wydzielające się ciepło może prowadzić do zapłonu. Gazy zawierające tlen, takie jak dwutlenek węgla czy tlenek węgla, utleniają cyrkon wolniej niż powietrze. Maksymalna temperatura robocza wynosi około 400°C. Cyrkon reaguje wolniej z azotem niż z tlenem, ponieważ reakcja ta jest mniej egzotermiczna. Powyżej 300°C cyrkon łatwo absorbuje wodór, a jego rozpuszczalność wzrasta wraz z temperaturą. Po schłodzeniu, gdy rozpuszczalność zostaje przekroczona, na powierzchni metalu mogą wytrącać się płytki wodoru cyrkonu, co prowadzi do kruchości. Reakcja ta jest odwracalna; wodór można usunąć podczas ogrzewania metalu powyżej 600°C w wysokiej próżni. Warstwa tlenku cyrkonu chroni metal przed działaniem suchego chloru gazowego w temperaturze pokojowej, jednak każde zarysowanie, które odsłania świeżą metalową powierzchnię, może zainicjować reakcję egzotermiczną, prowadzącą do powstania tetrachlorku cyrkonu [20, 22].

1.6. Produkcja metalicznego cyrkonu

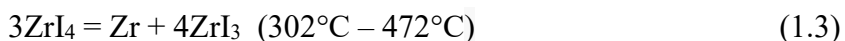
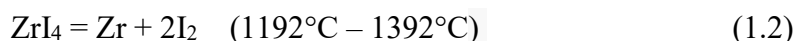
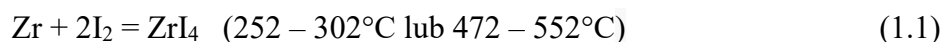
W przypadku metalicznego cyrkonu obecność tlenu, azotu i węgla znacznie zmniejsza jego ciągliwość, a w konsekwencji pogorsza jego właściwości mechaniczne. Aby uniknąć zanieczyszczenia tymi pierwiastkami, plastyczny metal cyrkonowy wytwarzany jest z jego związków w próżni lub w atmosferze obojętnej. Do głównych metod produkcji cyrkonu w skali przemysłowej zalicza się proces Van Arkela-de Boera (znany również jako proces jodkowy lub proces krysztalowej sztabki) [23] oraz proces Krolla [24]. Na rysunku 1-1 przedstawiono dokładny przebieg procesu produkcji metalicznego cyrkonu.



Rysunek 1-1 Schemat produkcji metalicznego cyrkonu

1.6.1. Proces produkcji cyrkonu Van Arkela-de Boera

Proces Van Arkela-de Boera obejmuje trzy główne reakcje, opisane w równaniach (1.1), (1.2) i (1.3) [25], w tym tworzenie tetrajodku surowego cyrkonu i rozkład jodku z uwolnieniem czystego metalu cyrkonowego. Zanieczyszczony metal reaguje z doprowadzoną w sposób ciągły parą jodu, tworząc lotny tetrajodek cyrkonu w stosunkowo niskiej temperaturze. Pary jodku dyfundują do gorącego włókna, gdzie jodek jest dysocjowany termicznie, osadzając metaliczny czysty cyrkon i uwalniając jod.



Dzięki temu procesowi można skutecznie oddzielić niektóre pierwiastki zanieczyszczające, które nie tworzą jodków takich jak węgiel, azot i tlen, a także metale, które tworzą stosunkowo nielotne jodki, w tym miedź, chrom, kobalt i magnez [25, 26]. Chociaż proces Van Arkel-de Boera może wytworzyć cyrkon metaliczny o bardzo wysokiej czystości, jest on mało wydajny i długotrwały.

1.6.2. Proces produkcji cyrkonu Krolla

Proces Krolla jest bardzo powszechnie stosowany na skalę przemysłową do produkcji metali z odpowiednich chlorków metali. Jest obecnie używany do produkcji prawie wszystkich komercyjnych metali z tytanu, cyrkonu i hafnu. Ciągliwy cyrkon jest wytwarzany przez redukcję czystego gazowego czterochloru cyrkonu stopionym magnezem w atmosferze obojętnej, jak pokazuje to równanie (1.4)

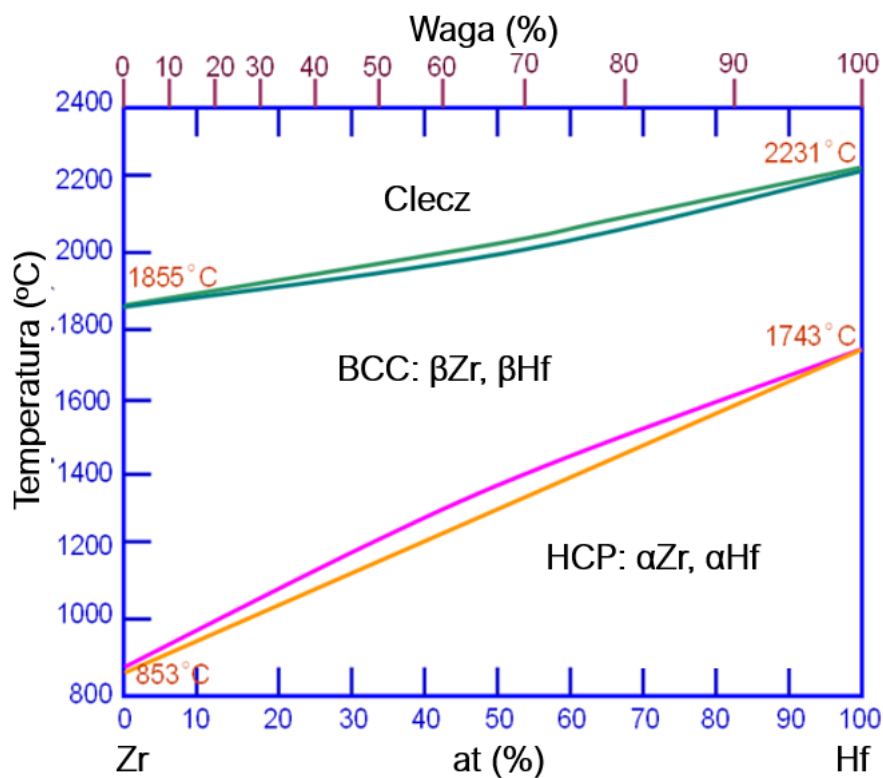


Po redukcji wytworzony chlorek magnezu i nadmiar reduktora magnezu należy usunąć z produktu cyrkonowego. Masę chlorku magnezu oddziela się mechanicznie, a otrzymaną masę metaliczną zawierającą resztkowy chlorek magnezu i nieprzereagowany magnez oczyszcza się dalej przez destylację. Wlewkę metalu umieszcza się w górnej części kolumny destylacyjnej, którą ogrzewa się do wysokiej temperatury w celu odparowania magnezu i chlorku magnezu

z metalicznego cyrkonu, a następnie kondensacji w ochłodzonej dolnej części kolumny. W wyniku odparowania zanieczyszczeń metaliczny cyrkon występuje jako spiekana porowata masa metalowa, która jest powszechnie określana jako gąbka cyrkonowa [27, 28].

1.7. Separacja hafnu

Biorąc pod uwagę to, że cyrkon ma bardzo niski przekrój czynny dla wychwyty neutronów wykorzystywany jest w przemyśle jądrowym do produkcji między innymi koszulek paliwowych reaktora jądrowego. Najpierw jednak trzeba oczyścić go z hafnu, który, choć ma podobne właściwości jak cyrkon, charakteryzuje się wysokim poziomem absorpcji neutronów. Poniżej na rysunku 1-2 przedstawiono wykres fazowy cyrkonu z hafnem.



Rysunek 1-2 Układ fazowy cyrkon-hafn [29].

Separacja jest procesem trudnym i korzystnym. Do dziś trwają prace oraz badania związane z opracowywaniem metod separacji cyrkonu i hafnu. Obecnie istnieją oraz są używane trzy rodzaje metod hydrometalurgicznych separacji hafnu, a należą do nich:

- ekstrakcja rozpuszczalnikiem [30 - 40],
- wymiana jonowa [32, 41 - 43],
- krystalizacja frakcyjna [44 – 46].

1.7.1. Ekstrakcja rozpuszczalnikiem

Jedną z najważniejszych technologii separacji cyrkonu z hafnu w przemyśle jest metoda ekstrakcji rozpuszczalnikiem. Najczęściej jako rozpuszczalniki wykorzystywane są keton metylowo-izobutylovowy i fosforan tributylu. Proces ekstrakcji metylizobutyloketonu (MIBK) posiada wysoką wydajność. Głównymi wadami są poważne zużycie chemikaliów i niebezpieczne środowisko pracy, ponieważ MIBK ma niską temperaturę zapłonu, wysokie ciśnienie pary i jest rozpuszczalny w wodzie [30, 31]. W metodzie wykorzystującej roztwór tributylfosforanu (TBP) jako rozpuszczalnik ekstrakcyjny, tlenek cyrkonu zawierający hafn początkowo rozpuszcza się w kwasie azotowym, a powstały roztwór poddaje się reakcji z organicznym roztworem TBP w nafcie. Jedną z największych zalet tego rozpuszczalnika jest wysoka wydajność ekstrakcji cyrkonu, jednak powoduje on korozję aparatury [32, 33, 34], a tworzenie stabilnej emulsji ekstrahenta, co sprawia, że ekstrakcja jest procesem nieciągłym [32, 34, 35].

Alternatywą dla tych metod jest proces ekstrakcji aminy, który został opracowany w celu rozwiązania problemów napotkanych podczas ekstrakcji MIBK. Jego komercyjne zastosowanie rozpoczęła w 1979 roku japońska firma Toyo Zirconium Co., Ltd., wdrażając go do produkcji gąbki cyrkonowej wolnej od hafnu [36]. W porównaniu z metodą MIBK proces ten wyróżnia się większą stabilnością, głównie ze względu na bardzo niską rozpuszczalność w wodzie, co ogranicza ryzyko zanieczyszczenia środowiska. Wadą tej technologii jest jednak jej złożoność i długi czas trwania, ponieważ wymaga przekształcenia surowego cyrkonu w tlenosiarczany cyrkonu w etapie separacji Zr-Hf. Pomimo licznych badań nad innymi rozpuszczalnikami do oddzielania cyrkonu i hafnu [37-40], większość z nich pozostaje na etapie badań laboratoryjnych lub wczesnych wdrożeń.

1.7.2. Wymiana jonowa

Wybiórczość procesu wymiany jonowej silnie zależy od rodzaju wymiennicza jonowego, raz od składu roztworu. Cyrkon jest absorbowany przez żywice anionowymienne ze stężonego kwasu solnego lub rozcieńczonych roztworów kwasu siarkowego [32, 41, 42]. Przy stosowaniu żywic kationowymiennych hafn jest absorbowany zamiast cyrkonu z rozcieńzonego roztworu kwasu siarkowego [43]. Korzystając z wymiany jonowej można oddzielić hafn od cyrkonu, jednak wysoki koszt żywicy jonowymiennej stanowi przeszkodę w zastosowaniach przemysłowych. Powyższa metoda wciąż jest badana na skalę laboratoryjną.

1.7.3. Krystalizacja frakcyjna

Metoda ta opiera się na wieloetapowym procesie rekrystalizacji, który wykorzystuje różnice w rozpuszczalności K_2HfF_6 i K_2ZrF_6 do momentu osiągnięcia separacji [44]. Mimo indywidualnej prostoty każdej krystalizacji proces ten jest nieekonomiczny z powodu niskiej wydajności [45, 46]. Potrzeba co najmniej 18 etapów separacji, aby uzyskać wysokiej jakości czysty produkt.

W praktyce istnieje również wiele innych metod separacji cyrkonu i hafnu, należą do nich między innymi:

- separacja cyrkonu i hafnu przy wykorzystaniu właściwości elektrochemicznych oraz w oparciu o reakcję redoks [47 - 50].
- separacja cyrkonu i hafnu w oparciu o równowagę stopionych soli [51, 52],
- separacja cyrkonu i hafnu w oparciu o zjawisko sublimacji [53 - 59].

1.8. Wytwarzanie materiałów z cyrkonu

Obecnie komercyjne stopy cyrkonowe wykorzystywane w przemyśle nuklearnym oraz militarnym otrzymywane są głównie metodami topienia, obróbki cieplnej oraz przeróbki plastycznej. Proces przygotowywania tych materiałów można prowadzony jest w kilku etapach:

- topienie materiału (np. w łuku elektrycznym}, najczęściej z wykorzystaniem technik odlewniczych,
- przeróbka plastyczna na gorąco polegająca na wyciskaniu, kuciu, tłoczeniu lub ciągnięciu, zazwyczaj długich elementów w postaci rur i prętów,
- obróbka cieplna stopów między lub po zakończeniu procesów przeróbki plastycznej, głównie tzw. β -hartowanie [83],
- końcowa przeróbka plastyczna na zimno.

Na zachodzie (poza Rosją i Ukrainą) stosowane jest tzw. beta hartowanie, polegające na nagraniu stopu w piecu oporowym do temperatury poniżej 1150°C i szybkim schłodzeniu w kąpeli wodnej do temperatury pokojowej, w której fazą stabilną jest faza α -Zr [84]. Następnie stopy poddaje się końcowej przeróbce plastycznej na zimno. Końcowa obróbka cieplna prowadzona jest w celu relaksacji naprężeń. Naprężenia wpływają na umocnienie stopów cyrkonu obniżając ich zdolność do odkształcenia. Obróbkę cieplną prowadzi się najczęściej w temperaturach od 553°C - 649°C , w wysokiej próżni 5×10^{-4} Pa, w celu rekryształizacji odkształconej mikrostruktury stopu [84, 85]

1.9. Metody wytwarzania proszków cyrkonu

Wysoka aktywność chemiczna proszków cyrkonu stwarza poważne trudności technologiczne podczas ich wytwarzania. Cyrkon łatwo reaguje z tlenem, tlenkami węgla, parą wodną oraz azotem, co wiąże się z dużym spadkiem energii swobodnej Gibbsa, sprzyjającym tym reakcjom. W przeciwieństwie do tlenku glinu (Al_2O_3), który tworzy zwartą i ochronną warstwę pasywną, tlenek cyrkonu (ZrO_2) nie stanowi skutecznej bariery ochronnej. W rezultacie cyrkon wykazuje większą skłonność do samozapłonu niż aluminium. Dodatkowo, podczas ogrzewania aluminium najpierw się topi, co opóźnia zapłon materiału, natomiast proszki cyrkonu ulegają zapłonowi jeszcze przed osiągnięciem temperatury topnienia [45].

Istnieje szereg metod wytwarzania proszków cyrkonu, do których można zaliczyć:

- redukcja tertrachlorkucyrkonianu potasu przez sód [60, 61],
- redukcja dwutlenku cyrkonu przez wapń lub hydrat wapnia [60],
- redukcja fluorku cyrkonu (ZrF_4) przez wapń albo heksachlorocykonian potasu K_2ZrF_6 przez potas [60],
- metoda amalgamatu [61],
- rozpylanie plazmowe w próżni [62, 63].

W metodach tych jako substrat wyjściowy stosuje się fluorki, tlenki, chlorki.

1.9.1. Redukcja heksachlorocykonianu potasu przez sód

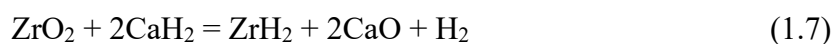
Reakcja przedstawiona wzorem (1.5) będzie mogła zajść tylko wyłącznie, gdy zapewnione jest dostatecznie silne zewnętrzne źródło ciepła



Specyficzny efekt cieplny reakcji (równanie 1.5) wynosi 1110 kJ na 1kg mieszaniny $K_2ZrF_6 + 4Na$. Cały proces prowadzi się w szczelnie zamkniętym stalowym reaktorze w próżni lub w atmosferze argonu w temperaturze $800^{\circ}C - 900^{\circ}C$ z nadmiarem sodu 15–20%. Schłodzoną masę usuwa się z reaktora i czyści wodą lub roztworem NH_4Cl w celu usunięcia cząsteczek sodu, następnie mieli w młynie kulowym i fluorki ługowane są wodą w reaktorach za pomocą mieszadła. Aby wyeliminować żelazo, proszek traktuje się kwasem chlorowodorowym, przemywa wodą, filtruje i suszy pod próżnią w $57^{\circ}C$ [63, 64].

1.9.2. Redukcja dwutlenku cyrkonu przez wapń lub hydrat wapnia

W tej metodzie redukcję dwutlenku cyrkonu przez wapń lub hydrat wapnia prowadzi się w atmosferze argonu w temperaturze $1000^{\circ}C - 1100^{\circ}C$ według reakcji (1.6) i (1.7):

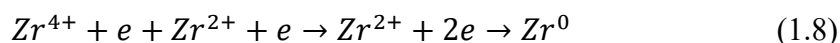


Ciepło reakcji jest niewystarczające dla samoistnego procesu. Reakcja wymaga ciągłego dopływu ciepła. Proces prowadzi się w szczelnych reaktorach ze stali żaroodpornej, w których umieszcza się brykietowaną mieszaninę dwutlenku cyrkonu i suchego czystego wapnia. Zredukowany produkt po ochłodzeniu miele się, przemywa dużą ilością wody w celu usunięcia tlenku wapnia, a następnie poddaje działaniu rozcieńczonego kwasu solnego, przemywa wodą i suszy pod próżnią w 40°C - 50°C.

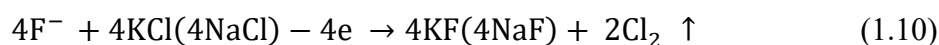
W przypadku redukcji wodorkiem wapnia brykietowaną mieszaninę dwutlenku cyrkonu i wodorku wapnia wprowadza się do reaktora. Wodorek wapnia rozkłada się w większości w powietrzu. Jest on przechowywany w szczelnie zamkniętych pojemnikach, podczas gdy mielenie i mieszanie są realizowane w młynkach i mieszarkach zabezpieczających przed wyciekami w atmosferze ochronnej argonu. W procesie redukcji przez hydrat wapnia otrzymuje się wodorek cyrkonu (ZrH_2). Daje to pewną zaletę, ponieważ wodorek cyrkonu jest mniej utleniony przez przemywanie z tlenku wapnia, w porównaniu z proszkiem cyrkonu [63].

1.9.3. Redukcja fluorku cyrkonu (ZrF_4) przez wapń albo heksachlorocyronian potasu K_2ZrF_6 przez potas

Metoda ta daje możliwość pozyskania cyrkonu poprzez elektrolizę halogenków cyrkonu w stopie soli. Najlepszą wydajność uzyskuje się w przypadku elektrolitów zawierających K_2ZrF_6 w stopie KCl bądź NaCl. Mieszanina 70% KCl + 30% K_2ZrF_6 topi się w temperaturze 727°C, dzięki czemu można prowadzić elektrolizę w temperaturze 747°C – 797°C. Rozpuszczalność KF uzyskana w trakcie elektrolizy jest lepsza niż rozpuszczalność NaF co w efekcie umożliwia lepsze oddzielanie elektrolitu od osadu katody (proszek cyrkonu). Główne reakcje opisane równaniem 1.8 i 1.9, które zachodzą na katodzie w elektrolizerze to:



Na anodzie powstaje chlorek (gęstość prądu wynosi 4kA/m²) według równania 1.10.

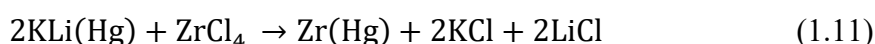


Elektrolizę przeprowadza się w atmosferze argonu. Osad elektrolitu powstaje na ściankach wanny i chroni elektrolit przed zanieczyszczeniem żelazem, a ściany przed korozyjnym

elektrolitem. Po zakończeniu elektrolizy katoda z osadem przechodzi do komory chłodzącej; śluza i komora są opróżniane i wypełnione argonem. Osad jest schładzany w atmosferze argonu, a następnie jest usuwany z katody, kruszony na kawałki o wielkości 8 - 10 mm, a następnie mielony na mokro (w celu uniknięcia utleniania cyrkonu i spalania w powietrzu). Sole usuwa się przez przemywanie w 53°C, następnie proszek przemywa się 10% roztworem kwasu chlorowodorowego, kolejno wodą destylowaną, następnie alkoholem lub acetonem i ostatecznie suszy pod próżnią. Drobne frakcje są stosowane w metalurgii proszków, gruboziarniste cząsteczki są topione lub ponownie mielone [63, 64].

1.9.4. Metoda amalgamatu

Metoda amalgamatowa polega na reakcji z KLi(Hg) (równanie 1.11):



W przypadku gdy stosunek potasu do litu równy jest 4:1, a nadmiar reduktora metalu mieści się w przedziale 1 - 4% stężenie amalgamatu w roztworze wynosi 0,8%. Mieszanina tetrachlorku cyrkonu, amalgmatu litu i amalgmatu potasu jest pompowana w sposób ciągły do ogrzewanego obszaru, w którym jest przetrzymywana przez kilka minut, aby zapewnić w 100% redukcję tetrachlorku. Redukcję przeprowadza się w kolumnie pod ciśnieniem, aby zapobiec odparowaniu rtęci w temperaturze -206°C. W zimnej części kolumny stop soli zestala się i unosi w górę, podczas gdy amalgamat wzbogacony cyrkonem gromadzi się pod warstwą rtęci. Amalgamat jest filtrowany przez porowate przegrody. Pozostałości rtęci, potasu i litu sublimują w próżni w temperaturze 1400°C. Cyrkon otrzymuje się w postaci gąbki, która później jest mielona w młynach do postaci proszku [64].

1.9.5. Rozpylanie plazmowe w próżni

Rozpylanie plazmowe w próżni proszków metali polega na stopieniu nieregularnych cząstek w wysokiej temperaturze i zestalenia powstałych kropeł. Sferyczne proszki metali można otrzymać różnymi energochłonnymi metodami, takimi jak atomizacja stopionego metalu w wysokich temperaturach bądź też przy użyciu elektrody obrotowej. Jednakże w dla metali o wysokiej temperaturze topnienia szybkie nagrzewanie oraz chłodzenie, które zapobiega zanieczyszczeniu proszku są jednak trudne [65]. Z racji tego stosuje się metody plazmowe [66]. Plazma cechuje się wyjątkowo wysoką temperaturą (2727 - 9723°C) oraz wysoką prędkością ogrzewania i chłodzenia (ok. 106°C/s). Plazma jest dobra do rozpylania proszków metali o stosunkowo wysokiej temperaturze topnienia. Plazmę można wytwarzać za pomocą palników plazmowych na prąd stały (DC) lub indukcyjnie sprzężonych wyładowań o częstotliwości radiowej (RF). W celu otrzymania chemicznie czystego rozpylonego proszku, stosuje się Ar, Ne i He. Najczęściej stosowany jako gaz plazmowy jest argon, ponieważ neon jest stosunkowo drogi, a hel łatwo podlega jonizacji i trudno jest uzyskać plazmę helową w temperaturach wyższych niż 2727°C. Czas formowania cząstki wynosi 7-8 ms. Taki czas jest wystarczający do nagrzania i stopienia cząstek tytanu lub cyrkonu metalicznego w celu otrzymania cząstek o wielkości 30 µm, w temperaturze 3227°C [64].

1.10. Zastosowanie proszków cyrkonu

Proszki cyrkonu posiadają wiele zastosowań w dziedzinach takich jak: odlewnictwo, inżynieria, produkcja stali, elektronika, energetyka jądrowa, medycyna. Przykładowo skłonność proszku cyrkonu do wchłaniania gazów pozwala na zapewnienie utrzymania wysokiej próżni (dzięki temu jest on stosowany na powierzchni anod, siatek i innych elementów w przemyśle elektronicznym). Są one stosowane w produkcji zapalników (detonatory) i bezdymnego proszku dzięki swojej niskiej temperaturze zapłonu i szybkim wzrostem ciśnienia podczas wybuchu. Wykorzystuje się je również w celu odtleniania i odazotowania stali a także przy produkcji stopów stosowanych w wojskach pancernych. Jako dodatek do stali zwiększa jej żaroodporność o odporność na korozję. Cyrkon jako dodatek stopowy (0,1-0,6% wagowych) stopów miedzi zwiększa jej wytrzymałość, a w stopach magnezu wpływa na tworzenie struktury drobnoziarnistej zapobiega segregacji ołowiu w brązie ołowiowym [67, 68].

Elementy wykorzystywane w przemyśle nuklearnym (np.: rury, pręty) otrzymywane są technikami topienia, przeróbki plastycznej (na przykład metodę wyciskania ze skrętną matrycą KOBO) i obróbki cieplnej. Do produkcji bardziej złożonych kształtów wykorzystywana jest obróbka skrawaniem, co powoduje straty materiałowe (w postaci wiórów). Z tego powodu do produkcji elementów z cyrkonu można zastosować metalurgię proszków. Zgodnie z tą techniką wytwarzania części urządzeń i inne elementy można wytwarzać przez prasowanie i spiekanie w temperaturach znacznie niższych od temperatury topnienia materiału, a ponadto praktycznie bez strat materiału. Istnieje zainteresowanie spiekaniem proszków cyrkonu przy zastosowaniu metod przyrostowych SLS (Selective Laser Sintering) oraz SPS (Spark Plasma Sintering), zwłaszcza biorąc pod uwagę biokompatybilność cyrkonu z organizmem ludzkim [69]. Wszystkie materiały związane z bezpieczeństwem energetycznym i potencjalnym zastosowaniem w medycynie mają duże znaczenie społeczne i cywilizacyjne, a do tej grupy materiałów należą także cyrkon i jego stopy.

1.10.1. Konsolidacja proszków metali metodą spiekania plazmowego SPS

Metoda spiekania oporowego stosowana była już w latach trzydziestych dwudziestego wieku. Do spiekania proszku wykorzystywano wtedy tzw. ciepło Joule'a, które generowane było w czasie przepływu przez materiał prądu elektrycznego. Lepszą jakość uzyskano później, stosując prąd impulsowy. Na początku lat siedemdziesiątych prowadzono badania nad urządzeniami wykorzystującymi impulsowy przepływ prądu, natomiast od dwudziestego pierwszego wieku zaczęła gwałtownie rosnąć liczba publikacji, w których opisywano zastosowanie spiekania iskrą elektryczną SPS (ang. Spark Plasma Sintering) do konsolidacji materiałów proszkowych [70, 71]. SPS jest nowoczesną metodą szybkiego spiekania szerokiej grupy materiałów proszkowych. Spieki wytwarzane tą metodą uzyskiwane są w dosyć krótkim czasie oraz cechują się dużą gęstością oraz korzystnymi właściwościami mechanicznymi. Metoda SPS pozwala na spiekanie materiałów trudno spiekalnych, do których między innymi należą materiały wysokotopliwe o temperaturze topnienia powyżej 3000°C [72].

Do dzisiaj pomimo wieloletnich badań mechanizm spiekania metodą SPS nie został w pełni poznany. W efekcie przepływu silnoprądowych impulsów prądu stałego przez grafitowe stemple, na które działa siła prasowania wydzielane jest ciepło Joule'a, które powoduje samoczynne nagrzewanie się proszku. Nagrzewanie stempli i matryc ma charakter grzania

oporowego. Nagrzewanie proszku jest procesem bardziej złożonym. Prąd impulsowy może płynąć poprzez:

- tunelowanie kwantowe, zachodzące przez warstwę tlenków, pokrywających powierzchnię cząstek proszku w miejscach ich styku,
- przebicie elektryczne, wynikające z iskrowych wyładowań elektrycznych, zachodzących w porach między zagęszczanymi cząstkami proszku.

Iskrowe wyładowania elektryczne w początkowym etapie spiekania powodują usuwanie warstwy tlenków oraz zaadsorbowanych gazów z powierzchni cząstek proszku przez ich odparowanie, tworząc w ten sposób dobrze przewodzące kontakty elektryczne stanowiące ponadto łatwą drogę dla dyfuzji. Materia transportowana jest drogą parowania i kondensacji, dyfuzji powierzchniowej i objętościowej (również po granicach ziaren). Intensywność tych zjawisk jest znacznie większa niż w przypadku spiekania tradycyjnymi metodami. Transportowi materii do szyjek sprzyja dużo wyższa temperatura w szyjce niż wewnątrz krystalitu, z powodu tego, że gęstość prądu elektrycznego przepływającego przez szyjki jest znacznie większa niż w cząstkach, co w konsekwencji prowadzi do lokalnego topnienia materiału i poprawia proces spiekania [73, 74]. Lokalny wzrost temperatury spowodowany iskrowymi wyładowaniami elektrycznymi w wyniku przewodnictwa cieplnego przyczynia się do wzrostu temperatury całego spiekane proszku. Zwiększenie szybkości transportu masy jest możliwe także dzięki występowaniu w obszarze kontaktu między cząstkami proszku dużych naprężeń ściskających wywołanych zewnętrznym naciskiem. Dostatecznie wysoka temperatura oraz nacisk zewnętrzny w miejscu kontaktów między cząstkami powodują odkształcenia plastyczne cząstek proszku i ich przegrupowanie umożliwiające dalsze zagęszczanie spieku. Zewnętrzny nacisk przyczynia się także do wzrostu czynnej powierzchni wzajemnego kontaktu pomiędzy cząstkami, a w rezultacie prowadzi do zmniejszenia rezystancji układu. W efekcie uzyskiwany jest spiek o gęstości zbliżonej do teoretycznej [71, 72, 73, 74].

1.10.2. Konsolidacja mieszanin proszków cyrkonowych metodą KOBO

Proces wyciskania materiałów metodą KOBO w stosunku do wyciskania drogą konwencjonalną posiada dodatkowe dwa parametry tj. kąt i częstotliwość rewersyjnego obracania matrycy (skręcania metalu). Wpływ tych dodatkowych parametrów jest bardzo istotny nie tylko ze względu na kinetykę procesu, lecz przede wszystkim na nowe możliwości ingerencji w strukturę materiału (formowanie struktury). Poprzez odpowiednie sterowanie parametrami procesu (stopniem przerobu, temperaturą, prędkością wyciskania, kątem i częstotliwością obustronnego skręcania matrycy) w sposób świadomy można wpływać na przebieg procesu i własności mechaniczne otrzymanych wyrobów [75].

1.11. Stopy cyrkonu

1.11.1. Wieloskładnikowe stopy cyrkonu

Pomimo faktu, że warunki użytkowania są tak podobne, opracowano i przetestowano dużą liczbę stopów cyrkonu (tabela 1-3). Początkowo istniały dwie rodziny stopów: stopy o wysokiej zawartości cyny, żelaza i chromu, z niklem lub bez, opracowane dla reaktorów zachodnich oraz stopy cyrkonu z niobem stosowane w Rosji. Następnie opracowano więcej stopów, które zaczęły łączyć oba podejścia, prawie zawsze zawierające niob i inny dodatkowy pierwiastek umacniający stop.

Tabela 1-3 Najpopularniejsze stopy stosowane komercyjnie [76].

Stop	Sn [%]	Nb [%]	Fe [%]	Cr [%]	Ni [%]	O [%]
Zircaloy-2	1,2-1,7	-	0,07-0,2	0,05-0,15	0,03-0,08	0,1-0,14
Zircaloy-4	1,2-1,7	-	0,18-0,24	0,07-0,13	-	0,1-0,14
E-110	-	0,9-1,1	0,014	<0,003	0,035	0,05-0,07
E-125	-	2,5	-	-	-	0,08
Zr-2,5Nb	-	2,5-2,8	<0,15	-	-	0,08-0,13
ZIRLO	1	1	0,1	-	-	-
DX-ELS-Liner	0,5-0,8	-	0,3-0,5	0,2	-	0,12
PCA-2b	1,3	-	0,3	0,2	-	-
M5	-	0,8-1,2	0,015-0,06	-	-	0,09-0,12

Zircaloy-2 był początkowo używany jako osłona paliwowa w reaktorach wodnych wrzących BWR (ang. Boiling Water Reactor), podczas gdy Zircaloy-4 lub E110 były stosowane w reaktorach PWR (ang. Pressure Water Reactors), w (rosyjskich reaktorach używano stopu E110). Materiały te wykazywały wystarczającą odporność na korozję, więc przeprowadzono badania nad nowymi stopami. Jednak obecne trendy w projektowaniu i eksploatacji reaktorów sprzyjają zwiększonemu wypalaniu paliwa, wyższym temperaturom i ciśnieniom oraz różnym chemikaliom chłodzącym. W odpowiedzi na te potrzeby opracowano stopy takie jak ZIRLO. Oprócz badań nad nowymi i eksperymentalnymi stopami, starsze stopy, takie jak Zircaloy i stopy z niobem, są nadal szeroko badane, ponieważ ich użycie w reaktorach będzie kontynuowane przez kolejne dekady.

1.11.2. Dwuskładnikowe stopy cyrkonu

Cyrkon jest stosowany w postaci stopów. Posiada on kilka odmian alotropowych i do dodatków stopowych można zaliczyć:

- dodatki, które podwyższają temperaturę przemiany alotropowej cyrkonu tzw. stabilizatory fazy α -Zr, do których między innymi należą glin cyna oraz tlen [77],
- dodatki, które obniżają temperaturę przemiany alotropowej cyrkonu tzw. stabilizatory fazy β -Zr i należą do nich: tantal, molibden, niob, żelazo u tytan [77].

W konsekwencji dodawania różnego rodzaju dodatków stopowych do cyrkonu, powstają nowe fazy, które wpływają na jego właściwości takie jak: strukturę krystaliczną, przewodnictwo cieplne, przewodnictwo elektryczne, wytrzymałość mechaniczną, magnetyczność oraz odporność korozyjną. Jednym z ważniejszych dodatków stopowych w komercyjnych stopach cyrkonu jest cyna. Stwierdzono, że dodatek cyny może zmniejszyć wpływ działania azotu oraz wpłynąć na poprawę odporności na pełzanie gotowego wyrobu [78]. Udowodniono, również, że wraz ze zmniejszeniem jej ilości w stopie poprawia się odporność korozyjna, dlatego stopy o niskiej zawartości cyny (Zircaloy 4, ZirloTM) wykorzystywane są powszechnie do produkcji otulin płaszczy paliwowych w reaktorach jądrowych [79]. Innym pierwiastkiem dodawanym do stopów cyrkonu jest molibden. Jego obecność w stopach cyrkonu znacząco poprawia ich odporność na pełzanie oraz odporność na korozję zarówno w temperaturze pokojowej oraz w wysokiej temperaturze [80, 81, 82].

Mimo ogromnego rozwoju i sukcesu wieloskładnikowych stopów cyrkonu, od około lat sześćdziesiątych ubiegłego wieku rozpoczęto badania nad stopami binarnymi. Wtedy jak i dziś głównie badania te skoncentrowane były i są na badaniu właściwości mechanicznych stopów binarnych w wysokich temperaturach powyżej 400°C pod kątem możliwości ich wykorzystania w przemyśle nuklearnym [86, 87]. Badania wykonywane były dla układów podwójnych cyrkonu o następującym udziale dodatków: 2-4 %masy Sn, 0,5-1,5 % masy Mo, 0,5-3% masy Nb, 0,3-1,5 %masy Al. Badania prowadzone dla tych stopów wykazały, że wysoka wytrzymałość na pełzanie, w temperaturze powyżej 400°C może być poprawiona poprzez wieloskładnikowe dodatki, tak aby zapewnić obecność rozproszonych stabilnych faz międzymetalicznych. Wykazano, że mechaniczne właściwości cyrkonu mogą zostać poprawione poprzez wprowadzenie glinu i w mniejszym stopniu cyny.

Wielkim sukcesem było opracowanie stopu Zr-2.5%masa Nb i Zr-1%masa Nb. Stopy Zr-Nb stosowane w reaktorach aktywnych w Rosji stanowią podstawę nowych modyfikacji materiałów do zastosowań jądrowych. Zr-2,5%Nb jest standardowym materiałem, stosowanym do rur ciśnieniowych reaktora CANDU (ang. Canada Deuterium Uranium).

Obecnie prowadzone są również badania właściwości mechanicznych stopów binarnych Zr-Sn, Zr-Nb, Zr-Cr, Zr-Mo szczególnie skupiających się na porównywaniu ich właściwości przed obróbką cieplną i po obróbce cieplnej [88]. Dodatki stopowe w tych badaniach wprowadzane były w ilości od 0,2 do 2%masa. Stopy zostały poddane obróbce cieplnej w temperaturze 580°C. Zauważono przyrost wartości granicy plastyczności i wytrzymałości na rozciąganie w roztworach stałych w przypadku dodatków 0,2%masa w fazie α , co jest następstwem wydzielenia i drobniejszego ziarna na skutek obróbki cieplnej. Wytrzymałość na rozciąganie nie wyżarzonego cyrkonu wynosi około 250 MPa. Dodatek Sn zwiększył wytrzymałość czystego Zr o około 100 MPa. Dla stopów Zr-Nb, Zr-Cr i Zr-Mo przyrost wytrzymałości na rozciąganie wynosił odpowiednio 159, 218 i 406 MPa. Po wykonanej obróbce cieplnej, w stopach Zr-Cr powstają wydzielania $ZrCr_2$, w stopach Zr-Mo wydzielania w postaci $ZrMo_2$, w przypadku stopów Zr-Sn powstają wydzielania Zr_4Sn , natomiast w przypadku Zr-Nb wytrącenia w postaci fazy β -Nb. Wydzielania mają wielkość nanometryczną i występują wewnątrz cząstek cyrkonu. Największy przyrost granicy plastyczności oszacowano dla chromu. Efekt umocnienia wydzieleniowego podobny jest w przypadku chromu oraz molibdenu. Biorąc pod uwagę mechanizm hamowania ruchu dyslokacji najbardziej efektywnym dodatkiem stopowym jest molibden. Badania wykazały

także, że nieznaczny dodatek molibdenu ma największy wpływ na umocnienie cyrkonu i ograniczenie wielkości ziarna stopu [88].

W dzisiejszych czasach zainteresowanie wzbudzają stopy binarne o niskiej podatności magnetycznej w przemyśle medycznym, przeznaczone na implanty, które nie zakłócają obrazu, w warunkach zastosowania rezonansu magnetycznego. Do takich stopów należą Zr-Nb, Zr-Mo i Zr-Cu [89, 90]. W 2003 roku po raz pierwszy w implancie stawu biodrowego zastosowano materiał o nazwie handlowej OXINIUMTM. W 2005 roku powstały komercyjne rozwiązania implantów kolanowych ze stopu OXINIUMTM, produkowane przez Smith & Nephew, Inc., Memphis. Materiał OXINIUM składa się z cyrkonu i dodatku masy 2,5% metalicznego niobu oraz wytworzonej w specjalnym procesie warstwy ochronnej w postaci tlenku cyrkonu ZrO₂, o grubości do 6 μm, która zapewnia dobre połączenie kości z implantem [91, 92].

Jeżeli chodzi o mangan znajduje on swoje zastosowanie w praktycznie każdej gałęzi przemysłowej. Obecnie jest kluczowym składnikiem stali. Występuje on w większości stali obecnie dostępnych na rynku i odpowiada za ich twardość oraz wytrzymałość. Ma również pozytywny wpływ na wzrost odporności na korozję i poprawę wybranych właściwości mechanicznych dla innych stopów metali. W przypadku tytanu zaobserwowano korzystny wpływ manganu na właściwości mechaniczne stopów z tytanem. W stopach tytanu mangan jest stabilizatorem fazy β-Ti, znacząco podwyższającym właściwości mechaniczne tytanu. Biorąc pod uwagę to, że tytan oraz cyrkon należą do tej samej grupy okresowej pierwiastków i mają podobne właściwości. Można przypuszczać, że w przypadku cyrkonu dodatek manganu także będzie skutkował poprawą właściwości mechanicznych oraz odporności na korozję jego stopów. Do tej pory wykonano badania mikrostruktury wieloskładnikowych stopów między innymi z dodatkiem manganu [93]. Potrzebne są między innymi badania procesu utleniania oraz odporności na korozję, ponieważ na obecną chwilę nie ma wielu informacji dotyczących tych stopów i nie można określić ich potencjalnego zastosowania.

1.12. Odporność korozyjna cyrkonu i jego zastosowania w technologii jądrowej oraz biomedyczne

Cyrkon (Zr) i jego stopy wyróżniają się wysoką odpornością na korozję dzięki samoistnie tworzącej się na jego powierzchni szczelnej warstewce tlenkowej (ZrO₂), skutecznie izolującej metal od środowiska. Możliwe jest to za sprawą wysokiej stabilności chemicznej oraz dzięki

stosunkowo niskiemu współczynnikowi ekspansji objętościowej $PBR \approx 1,56$ (Pilling-Bedworth Ratio) tlenku cyrkonu. W temperaturze pokojowej, w atmosferze powietrza samorzutnie utworzona warstewka ZrO_2 ma grubość zaledwie od kilku do kilkunastu nanometrów [94, 95, 96]. Ekspozycja cyrkonu na środowisko silnie utleniające lub podwyższoną temperaturę sprawia, że grubość ta może wzrosnąć do kilku mikrometrów. Pomimo stosunkowo niskiej wartości PBR niemożliwy jest nieograniczony wzrost grubości warstewki tlenkowej na Zr, ponieważ będzie następowało jej niszczenie ze względu na narastające naprężenia wewnętrzne. Zasadniczo ze względu na charakter pracy elementów cyrkonowych można wskazać trzy główne środowiska pracy. Są nimi:

- woda i para wodna o parametrach podkrytycznych ($T < 374^\circ\text{C}$, $p < 22,1 \text{ MPa}$) – typowe dla zastosowań w energetyce jądrowej, np. w osłonach prętów paliwowych reaktorów jądrowych [97, 98],
- mieszanina tlenu i powietrza w temperaturze $>1250^\circ\text{C}$ – wykorzystywana w syntezie powłok ochronnych oraz w przemyśle lotniczym i kosmicznym. Tlenek cyrkonu stabilizowany itrem (YSZ) pełni funkcję skutecznej bariery termicznej w turbinach lotniczych, gdzie chroni metalowe podłoża przed ekstremalnymi temperaturami [99, 100],
- płyny fizjologiczne organizmu ludzkiego – zastosowanie w implantologii (np. endoprotezy stawów z powłoką Oxinium®) oraz stomatologii ze względu na wysoką biokompatybilność [101, 102].

W reaktorach wodnych ciśnieniowych PWR (ang. Pressure Water Reactors) stosuje się stopy cyrkonu, takie jak Zircaloy, do produkcji osłon paliwowych ze względu na ich niską absorpcję neutronów oraz odporność na działanie wody i pary wodnej. Chłodziwem w tych reaktorach jest woda pod ciśnieniem około 15,5 MPa i temperaturze około 325°C. Wraz ze wzrostem temperatury zwiększa się sprawność cyklu Rankine’a, ale jednocześnie przyspiesza proces korozji. Mechanizm degradacji cyrkonu w tych warunkach opiera się na tworzeniu warstwy ZrO_2 , której stabilność zależy od utrzymania pH chłodziwa. Wysoka temperatura wpływa na stopień dysocjacji wody, co prowadzi do wzrostu wartości iloczynu jonowego. Dla temperatury 325°C wynosi około $3,5 \cdot 10^{-12}$, co oznacza, że neutralne pH w tych warunkach wynosi około 5,7 [103]. Aby zmniejszyć szybkość korozji cyrkonu, pH chłodziwa w reaktorach PWR jest utrzymywane na poziomie 7–7,3 poprzez dodatki alkaliczne, takie jak wodorotlenek litu (LiOH) lub kwas borowy (H_3BO_3) [104, 105, 106, 107]. W takich warunkach przyrost grubości warstewki ZrO_2 następuje w wyniku dyfuzji tlenu (pochodzącego z rozkładu

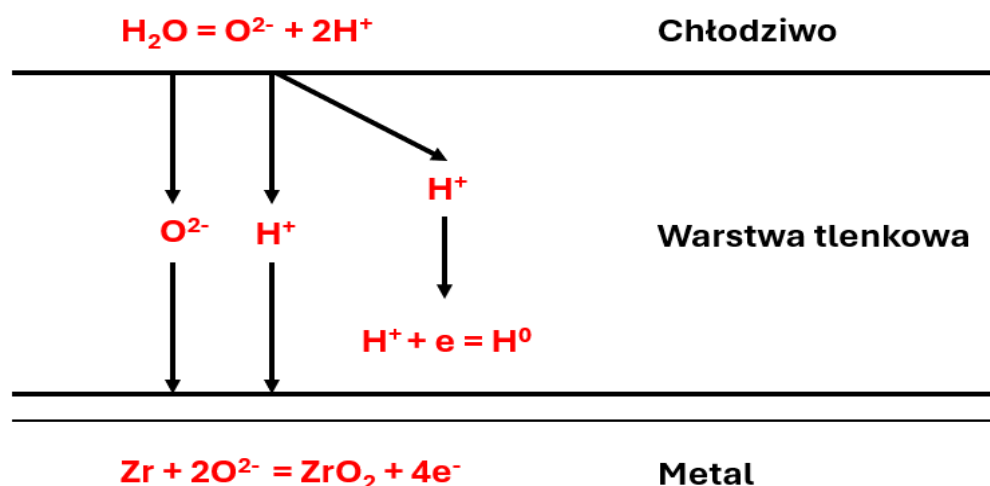
wody/pary wodnej) przez już istniejącą warstwę ZrO_2 do granicy fazy tlenek/metal. Następnie na granicy faz tlen reaguje z cyrkonem, powodując przyrost grubości ZrO_2 . Reakcja ta przebiega według równania 1.12:



Ponadto w takich warunkach w wyniku reakcji parą wodną i wodą z cyrkonem, dochodzi do powstania gazowego wodoru (równanie 1.13):



Przebieg powyższych reakcji prowadzi do powstawiania naprężeń wewnętrznych generowanych przez różnicę objętości faz, a także cykliczne zmiany temperatury i wilgotności. W wyniku czego dochodzi do stopniowego odrywania i złuszczenia się warstwy tlenkowej, wg tzw. mechanizmu guzkowania. Przy czym proces ten rozpoczyna się od tworzenia się mikropęknięć na granicy faz, które z czasem propagują, prowadząc do powstawiania porowatości i lokalnych odprysków. W efekcie struktura materiału traci swoją spójność, co zwiększa jego podatność na dalszą degradację i korozję [108, 109, 110]. Mechanizm przedstawiono na rysunku 1-2.



Rysunek 1-3 Schemat działania mechanizmu guzkowania w procesie korozji cyrkonu[110].

W podwyższonej temperaturze w atmosferze zawierającej tlen, azot czy wodór [111], cyrkon narażony jest na działanie tzw. korozji gazowej, która przebiega, przynajmniej w początkowym zakresie zgodnie z teorią Wagnera, która zakłada że:

- wzrost warstwy tlenkowej jest kontrolowany przez proces dyfuzji – tempo tworzenia tlenku jest ograniczone szybkością dyfuzji jonów metalu i/lub jonów tlenu przez warstwę tlenku,
 - Kationów metalu z wnętrza metalu na zewnętrzną powierzchnię tlenku.
 - Anionów tlenu lub cząsteczek tlenu z atmosfery na granicę faz metal–tlenek.
- zachodzi przewodnictwo elektronowe – tlenki przewodzą również elektrony, dlatego wzrost warstwy tlenkowej zachodzi dzięki przepływowi prądu jonowego i elektronowego w przeciwnych kierunkach,
- prawo paraboliczne - które mówi, że grubość warstwy tlenkowej rośnie w funkcji kwadratu czasu (równanie 1.14) [112].

$$x^2=k \cdot t \quad (1.14)$$

Gdzie:

x – grubość warstwy tlenkowej (ZrO_2) [nm],

k – stała dyfuzji, która zależy od temperatury i składu gazu (dla tlenku cyrkonu wynosi przykładowo dla temperatury 800 $\approx 4.16 \times 10^{-14}$ nm²/s),

t – czas reakcji, czyli czas ekspozycji cyrkonu na gazowy tlen [s].

Zarówno tlen, azot i wodór tworzą stabilne w normalnych warunkach związki z cyrkonem. Następnie w zależności od warunków takich jak: temperatura, skład atmosfery gazowej mogą one ulegać dalszej przemianie powodując zmiany w struktury krystalicznej. Dla przykładu substytucja azotu tlenem w azotku cyrkonu prowadzi do zmiany struktury krystalicznej z regularnej (charakterystycznej dla ZrN) na jednoskośną, tetragonalną lub regularną, typową dla ZrO_2 [113, 114], co generuje naprężenia prowadzące do pękania.

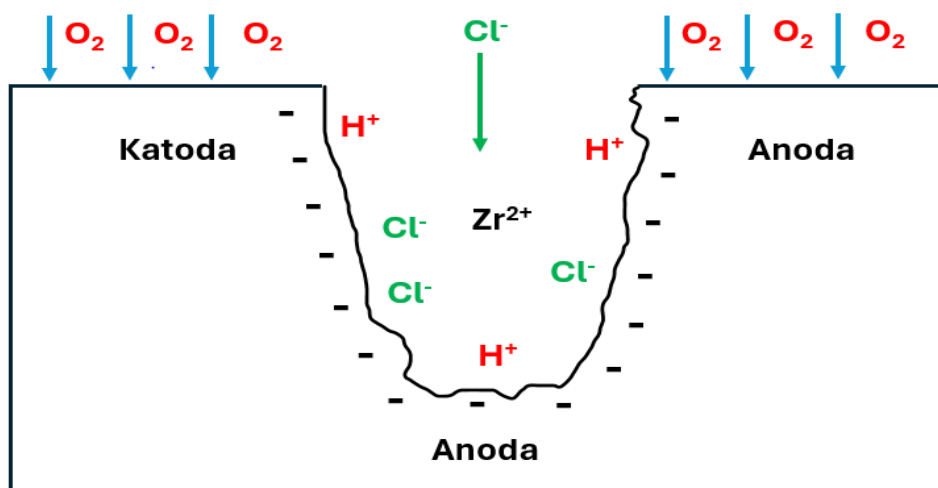
W kontrolowanych warunkach proces utleniania cyrkonu w atmosferze zawierającej tlen może być wykorzystywany w celu wytworzenia ochronnych powłok tlenkowych. W ten sposób otrzymano Oxinium, materiał o wysokiej biokompatybilności i trwałości, co czyni go idealnym do zastosowań w implantologii protez stawowych [115]. Proces utleniania Zr w kontrolowany sposób można prowadzić również elektrochemicznie. Wytworzone w ten sposób powłoki ochronne również zwiększają odporność korozyjną i cechy użytkowe elementów konstrukcyjnych [116, 117, 118]. Oprócz tego, zaawansowane techniki, takie jak plazmowe nanoszenie tlenków oraz chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD), umożliwiają uzyskanie

powierzchni o ulepszonych właściwościach tribologicznych czy biozgodności, co czyni je przydatnymi w inżynierii biomateriałowej [119, 120].

W przypadku zastosowań jako materiału na implanty cyrkon jest także narażony na korozję w płynach fizjologicznych. W tym środowisku głównym agresywnym czynnikiem są przede wszystkim jony chlorkowe. Możemy dochodzić do następujących odmian korozji:

- korozji wżerowej (najczęściej spotykanej w środowisku zawierającym w jony chlorkowe),
- międzykrystalicznej (na granicach ziaren),
- szczelinowej (w miejscach o różnym stężeniu tlenu),
- ciernej (w wyniku mikroruchów implantu),
- naprężeniowej (pod wpływem sił rozciągających).

W przypadku cyrkonu i jego stopów korozja wżerowa zachodzi w dwóch etapach: najpierw jony chlorkowe (Cl^-) destabilizują warstwę pasywną, a następnie penetrują ją, prowadząc do powstawania wżerów, w których dno działa jako anoda, a reszta powierzchni jako katoda. Jony chlorkowe (Cl^-) przyczyniają się do korozji metali, osłabiając ochronną warstwę tlenkową. Dodatkowo Cl^- mogą wiązać się z jonami cyrkonu (Zr^{4+}), tworząc kompleksy, co destabilizuje strukturę warstwy ochronnej i prowadzi do jej uszkodzenia. W miejscach naruszenia tej warstwy metal łatwiej ulega reakcji utleniania ($\text{Zr} \rightarrow \text{Zr}^{4+} + 4\text{e}^-$). Tworzące się produkty korozji, takie jak Zr^{4+} , reagują z wodą, uwalniając jony H^+ ($\text{Zr}^{4+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Zr}(\text{OH})^{3+} + \text{H}^+$), co prowadzi do lokalnego wzrostu stężenia jonów H^+ i tym samym obniżenia pH (rysunek 1-4). Zakwaszenie środowiska przyspiesza proces korozji, ponieważ w kwaśnym środowisku reakcje utleniania metalu i redukcji tlenu zachodzą szybciej, co dodatkowo nasila degradację cyrkonu [121, 122, 123].



Rysunek 1-4 Schemat korozji wżerowej w cyrkonie.

Zastosowanie materiału w implantach, wymaga dokładnego przebadania między innymi pod kątem odporności na korozję w warunkach fizjologicznych. Implanty z cyrkonu, podobnie jak inne materiały biomedyczne, muszą wykazywać wysoką odporność na korozję w środowisku płynów ustrojowych człowieka, aby zapewnić długoterminową stabilność i bezpieczeństwo użytkowania. Jedną ze standardowych procedur badania materiałów na implanty są badania polaryzacyjne prowadzone w roztworach chlorkowych symulujących płyny ustrojowe między innymi w roztworze Rinegra lub soli fizjologicznej [124]. Przykładowe normy i składy elektrolitów podano w tabeli 1-3. Implanty metaliczne pracują najczęściej w środowisku fizjologicznym o pH od 3 do 7.4. Typowe pH w ciele ludzkim wynosi około 7,4 (lekko zasadowe), ale może się wahać w zależności od lokalizacji i czynników fizjologicznych, przy temperaturze około 37°C. Natomiast zakres potencjałów wykorzystywanych do badań elektrochemicznych implantów to -0,2 V do +1,5 V względem elektrody Ag/AgCl. Istotnym elementem oceny odporności korozyjnej w przypadku metali ulegających pasywacji jest odpowiednie odtlenienie elektrolitu, ponieważ obecność tlenu może wpływać na znacząco wpłynąć na wyniki badań korozyjnych. W pływ ten objawia się przesunięciem potencjału korozyjnego i potencjału przebicia w kierunku bardziej szlachetnym (fałszywie zwiększając odporność na korozję). Utrzymanie odpowiednio niskiego stężenia tlenu w elektrolicie pozwala na uzyskanie bardziej wiarygodnych i powtarzalnych wyników, odzwierciedlających rzeczywiste warunki pracy implantu w organizmie [124].

Tabela 1-3 Normy i składy elektrolitów w roztworach chlorkowych symulujących płyny ustrojowe.

Roztwór	Skład chemiczny roztworu [mmol/l]	Stężenie jonów Cl^- [mmol/l]	Norma
0,9% NaCl (sól fizjologiczna)	(NaCl): 9 g/l Na^+ : 154 Cl^- : 154 pH: ~5,0–7,0	154	ISO 10993 [125]
Roztwór buforowany fosforanem	NaCl: 137 KCl: 2,7 Na_2HPO_4 : 10 KH_2PO_4 : 1,8 pH: ~7,4	137	ISO 10271 [126]
Roztwór Ringera	NaCl: 6,0 g/l (103 Na^+ , 103 Cl^-) KCl: 0,42 g/l (5,6 K^+ , 5,6 Cl^-) $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 0,25 g/l (1,7 Ca^{2+}) pH: ~7,4	147,5	ASTM F2129 [124]
Roztwór Hanka	NaCl: 136,9 KCl: 5,37 KH_2PO_4 : 0,44 Na_2HPO_4 : 0,34 Glukoza: 5,55 NaHCO_3 : 4,17 pH: ~7,2–7,4	145	ISO 7405 [127]

2. Cel i teza pracy

2.1. Cel pracy

Celem naukowym przeprowadzonych badań było otrzymanie gęstych spieków o osnowie, cyrkonu Zr-Cu, Zr-Nb, Zr-Mn, analiza wysokotemperaturowego procesu utleniania oraz określenie ich odporności korozyjnej dla soli fizjologicznej.

Celem użytkowym badań jest otrzymanie stopów Zr-Mn, Zr-Cu, Zr-Nb metodami spiekania, zapewniających wysokie właściwości w wysokich temperaturach i środowisku korozyjnym.

2.2. Teza pracy

Możliwe jest otrzymanie spieków na osnowie Zr o dobrej odporności na utlenianie wysokotemperaturowe lub korozję elektrochemiczną.

3. Zakres badawczy pracy

Badania zrealizowano według następującego planu:

1. Przygotowanie cyrkonowych mieszanek proszkowych z dodatkiem 2.5% mas. Nb, Mn, Cu w kulowym młynku planetarnym,
2. Konsolidacja proszków przeprowadzona metodą prasowania aktywowanego prądem elektrycznym SPS oraz metodą wyciskania KOBO.
3. Ocena spieków cyrkonowych na podstawie pomiaru gęstości i twardości
4. Badania składu fazowego spieków cyrkonowych metodą dyfrakcji rentgenowskiej XRD przed i po procesie utleniania termicznego
5. Analiza mikrostruktury spiekanych materiałów przy zastosowaniu skaningowej mikroskopii elektronowej SEM.
6. Wyznaczenie Modułu Younga spieków cyrkonowych oraz wytrzymałości przy pomocy metody ultradźwiękowej,

7. Badania procesu utleniania wysokotemperaturowego spieków cyrkonowych metodą TGA w temperaturach 500°C, 600°C, 700°C oraz 800°C
8. Badanie właściwości mechanicznych spieków cyrkonowych w próbie rozciągania przeprowadzonej w temperaturach od 300°C, 500°C oraz 700°C .
9. Badanie odporności na korozję materiałów wytworzonych metodą SPS oraz KOBO, metodą elektrochemiczną w 3,5%-owym roztworze soli fizjologicznej NaCl
10. Badania procesu utleniania elektrochemicznego w 1,0 molowym roztworze kwasu ortofosforowego H₃PO₄.
11. Badanie grubości warstw tlenkowych powstałych w wyniku utleniania elektrochemicznego przy pomocy elipsometri spektroskopowej, metodą wagową z prawa Faradaya przy znanym ładunku elektrycznym.
12. Badania odporności na zarysowania wcześniej utlenionych spieków przy pomocy metody Scratch Test.

4. Przygotowanie materiałów do badań

4.1. Funkcja dodatków stopowych w postaci Cu, Nb oraz Mn

W niniejszej pracy przedstawiono badania dotyczące odporności korozyjnej, procesu utleniania i wybranych właściwości mechanicznych, w tym w warunkach wysokich temperatur spiekanych mieszanek proszków: Zr-2,5Mn, Zr-2,5Nb, Zr-2,5Cu, oraz Zr bez dodatku, w powietrzu. Miedź wybrano jako dodatek do cyrkonu w badaniach ze względu na to, że nie wpływa na obraz w warunkach obrazowania rezonansem magnetycznym [128]. Niob wybrano ze względu na możliwość zastosowania materiału w implantach ortopedycznych, a mangan ze względu na możliwość poprawy odporności na korozję [129].

4.2. Charakterystyka proszków przeznaczonych do badań

W badaniach użyto proszków cyrkonu, miedzi, niobu oraz manganu dostarczonych w pojemnikach w postaci wodnej zawiesiny. Proszki te posiadają wysoką czystość odpowiednio 99,9% (Zr 1), 99,9% (Cu), 99,8% (Nb), 99,9% (Nb), 99,5% (Mn) oraz 99,9% (Mn), (tabela 4-1). Przeprowadzono pomiary wielkości ziarna przy pomocy fotosedymentacyjnego, odśrodkowego analizatora cząstek CP3 firmy Shimadzu (producent Japonia) wyposażonego w czujnik fotokomórkowy.

Tabela 4-1 Podstawowa charakterystyka proszków wyjściowych wykorzystanych do badań.

Proszek	Dystrybutor	Czystość [%]	Wielkość ziarna deklarowana przez dystrybutora [μm]	Średnia zmierzona wielkość ziarna [μm]
cyrkon	BIMOTECH, Polska	99,9	60	12
mangan	KAMB, Poland	99,5	<45	39
mangan	CHEMAT, Poland	99,9	30-50 nm	41
niob	Alfa Aesar, Ward Hill, MA, USA	99,8	1-5	4,3
niob	Alfa Aesar, Ward Hill, MA, USA	99,9	44	31
miedź	KAMB, Poland	99,9	3,25-4,75	3,6

4.3. Mieszanie proszków w młynie planetarnym

Przygotowane zostały mieszaniny proszków Zr-Mn (2,5% mas. Mn), Zr-Nb (2,5% mas. Nb), Zr-Cu (2,5% mas. Cu) oraz. Zr-Nb (16% mas. Nb). Przyjęto 2,5% masy, jako udział dodatków w mieszaninach. Udział ten ustalono na podstawie analizy optymalnych ilości dodatków wprowadzonych do stopów cyrkonu (tabela 1-3) [93, 130, 131]. Proszki mielono w młynku planetarnym Pulverisette 7 (prd. Fritsch) przez 16 godzin w wodzie z prędkością mieszania 100 obr./min (tabela 4-2). Parametry mieszania optymalizowano w pracy J. Panasiuk [93]. W wysokich temperaturach proszki cyrkonu mogą ulec samoistnemu zapłonowi w powietrzu. Wszelkie przygotowania związane z proszkami, ich przechowywaniem i mieszaniem, a także przechowywaniem spiekane go materiału powinny odbywać się przy ograniczonym dostępie do powietrza (tlenu) ze względu na wysoką reaktywność cyrkonu. Wszystkie Mieszaniny proszkowe suszono w warunkach próżni.

Tabela 4-2 Parametry mieszania proszków.

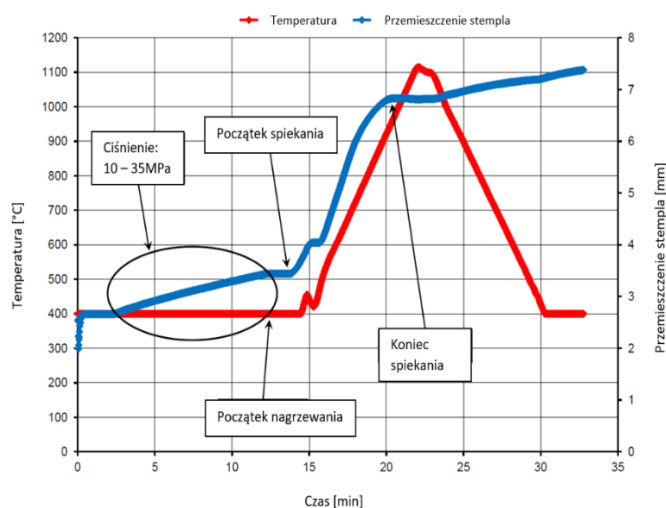
Mieszanki proszków	Prędkość mieszania [obr/min]	Czas mieszania/przerwy [min]	Czas mieszania [h]	Medium
Zr-2,5Nb	100	10/5	16	woda
Zr-16Nb	100	10/5	16	woda
Zr-2,5Mn (mikro Mn)	100	10/5	16	woda
Zr-2,5Mn (nano Mn)	100	10/5	16	woda
Zr-2,5Cu	100	10/5	16	woda
Zr-2,5Nb	100	10/5	16	alkohol izopropylowy
Zr-16Nb	100	10/5	16	alkohol izopropylowy

4.4. Spiekanie proszków cyrkonowych metodą SPS

Do konsolidacji wcześniej przygotowanych mieszanek wykorzystano metodę spiekania impulsowym prądem SPS (ang. Spark Plasma Sintering). W przypadku wielu materiałów metalicznych i ceramicznych zastosowanie metody SPS prowadzi do uzyskania lepszych właściwości spieków. Kryterium doboru parametrów spiekania było uzyskanie maksymalnej gęstości względnej i najmniejszego możliwego rozrostu ziarna spieku. Do spiekania mieszanek proszkowych zastosowano urządzenie SPS (FCT Systeme GmbH HP-D5/2, Frankenblick, Niemcy). Spiekanie przeprowadzono w temperaturach zoptymalizowanych na podstawie analizy krzywych spiekania. Przykład takiej krzywej znajduje się na rysunku 4-1. Zoptymalizowane parametry spiekania zawiera tabela 4-3. Wszystkie mieszanki przygotowano z zastosowaniem tego samego proszku cyrkonu.

Tabela 4-3 Parametry spiekania mieszanin proszków Zr z dodatkami 2,5% mas. Cu, Nb, Mn.

Materiał	Temperatura spiekania [°C]	Siła [kN]	Ciśnienia [MPa]	Czas [min]
Zr	1200	11	35	1
Zr-2,5Mn (mikro)	1200	11	35	1
Zr-2,5Mn (nano)	1200	11	35	1
Zr-2,5Nb	1200	11	35	1
Zr-2,5Cu	950	11	35	1



Rysunek 4-1 Krzywa spiekania Zr.

4.5. Oznaczanie zawartości tlenu, wodoru i azotu proszku i spieku cyrkonowego

Dodatkowo przeprowadzono oznaczenie zawartości tlenu, wodoru i azotu prasowanego proszku i spieku cyrkonowego otrzymanego metodą SPS. Do testów wykorzystano zmielony proszek i spiek cyrkonowy w postaci walcowego krążka o średnicy 3 mm. obrobionego za pomocą elektrodrążarki erozyjnej firmy ZAP BP05 . Próbki czyszczono w etanolu w myjce ultradźwiękowej i suszono w strumieniu gorącego powietrza. Oznaczenie całkowitej zawartości tlenu, wodoru i azotu wykonano na urządzeniu Eltra ONH2000 skalibrowanym przy użyciu standardu tytanowego zawierającego: 1761 ± 40 ppm tlenu; 46 ± 4 ppm azotu; 90 ± 7 ppm wodoru. Ponadto, podczas oznaczania zawartości wodoru użyto granulek cyny jako

topnika (1 g Sn na próbkę). Masa wagowa dla standardu Ti mieściła się w zakresie 220–340 mg. Pomiar dla każdej próbki powtórzono 3 razy, a niepewność pomiaru oszacowano przy użyciu metody typu A. Wyniki przedstawiono w tabeli 4-4.

Tabela 4-4 Udział tlenu, wodoru i azotu w proszku i spieku cyrkonowym Zr 1.

\Materiał	Tlenu [%]	Niepewność pomiaru	Wodór [%]	Niepewność pomiaru	Azotu [ppm]	Niepewność pomiaru
Proszek Zr 1	1,6	0,08	0,155	0,002	121	8,8
Spiek Zr 1	1,29	0,24	0,149	0,001	84,3	8,9

4.6. Konsolidacja mieszanin proszków cyrkonowych metodą KOBO

Mieszaninę proszkową (52 g) umieszczono w pojemniku Cu-ETP (średnica zewnętrzna pojemnika 40 mm, wysokość 36 mm, grubość ścianki 4 mm), a następnie zamknięto korkiem miedzianym. Miedziany pojemnik został wykorzystany w procesie KOBO w celu ograniczenia dostępu powietrza do mieszanki cyrkonu. Proces wyciskania KOBO przeprowadzono na laboratoryjnej prasie hydraulicznej o maksymalnym nacisku stempla 1 MN. Podczas procesu wyciskania metodą KOBO matryca jest skręcana, co odróżnia tę technologię od konwencjonalnego procesu. Wyciskania. Wsad w postaci proszku umieszczano w pojemniku prasy nagrzanym do temperatury 400°C na 30 min. Wyciskanie prowadzono ze stałą prędkością stempla 0,2 mm/s, uzyskując materiał o średnicy 12 mm. Podczas formowania matryca została skręcona odwrotnie o kąt $\pm 8^\circ$ z częstotliwością 5 Hz. W tabeli 4-5 zestawione podstawowe parametry procesu wyciskania współbieżnego KOBO.

Tabela 4-5 Podstawowe parametry procesu wyciskania współbieżnego KOBO czystego proszku Zr oraz z dodatkami 2,5% mas. i 16% mas. Nb.

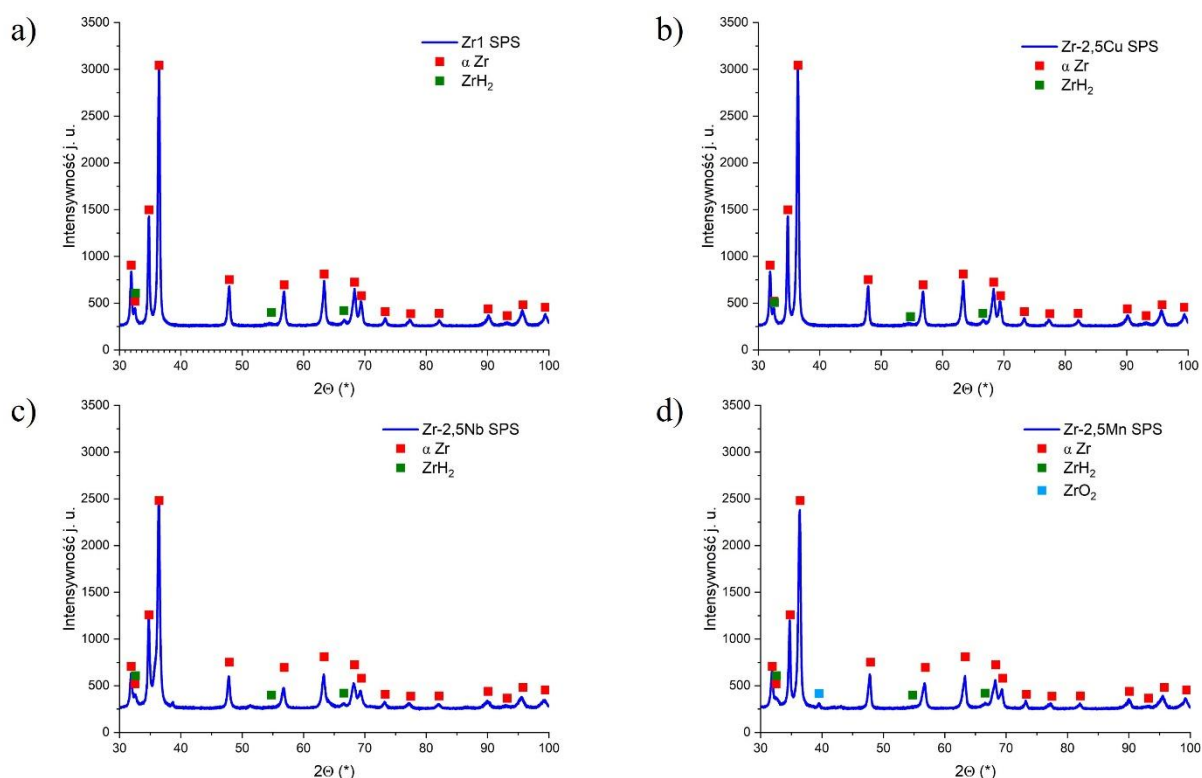
Materiał	Temperatura wyciskania [°C]	Czas wyciskania [min]	Prędkość stęplowania [mm/s]
Zr KOBO	400	30	0,2
Zr-2,5Nb KOBO	400	30	0,2
Zr-16Nb KOBO	400	30	0,2

5. Badanie wybranych właściwości spieków cyrkonowych

5.1. Badania składu fazowego spieków cyrkonowych metodą dyfrakcji rentgenowskiej XRD

Składy faz spieków cyrkonowych analizowano metodą dyfrakcji rentgenowskiej przy użyciu dyfraktometru PANalitycial X'Pert Pro z corocznie aktualizowaną bazą danych PDF-4+, PDF-4/Organics, wyposażonego w lampę katodową kobaltową. Filtr Fe użyto do uzyskania monochromatycznego promieniowania o długości $\lambda_{\text{CoKa1}} = 1,78897 \text{ \AA}$. Pomiar wykonano przy rozmiarze kroku skanowania $0,02^\circ$.

Wyniki analizy w postaci dyfraktogramów dla każdego badanego materiału przedstawiono na rysunku 5-1.



Rysunek 5-1 Dyfrakcja rentgenowska dla a). czystego spieku cyrkonowego oraz z 2,5%-owymi dodatkami b) Cu, c). Nb, d). Mn.

Analizując dyfraktogramy poszczególnych spieków cyrkonowych z dodatkami 2,5% mas. Cu, Nb i Mn oraz czystego Zr (spiekanych metodą SPS) można zauważyć dominującą obecność fazy α -Zr we wszystkich próbkach, co potwierdza jej wysoką stabilność w warunkach spiekania. We wszystkich przypadkach zaobserwowano również obecność fazy ZrH_2 , powstającej w wyniku reakcji wodoru z powierzchnią ziaren podczas spiekania. Tylko próbka z dodatkiem Mn wykazała obecność ZrO_2 co sugeruje lokalne utlenienie wspomagane wysokim powinowactwem manganu do tlenu [132].

Spiek z dodatkiem 2,5% mas. Cu, spiekany w niższej temperaturze ($950^\circ C$), nie wykazał obecności tlenków ani wydzielonych faz międzymetalicznych ($ZrCu_2$, $Zr_{10}Cu_7$), co może oznaczać rozpuszczenie się Cu w osnowie cyrkonu lub jego niekryształiczną formę postać [133]. W próbce z 2,5% mas. Nb, mimo znanej zdolności Nb do stabilizacji fazy β -Zr, nie zaobserwowano tej przemiany, co może być efektem szybkiego chłodzenia typowego dla procesu SPS [134].

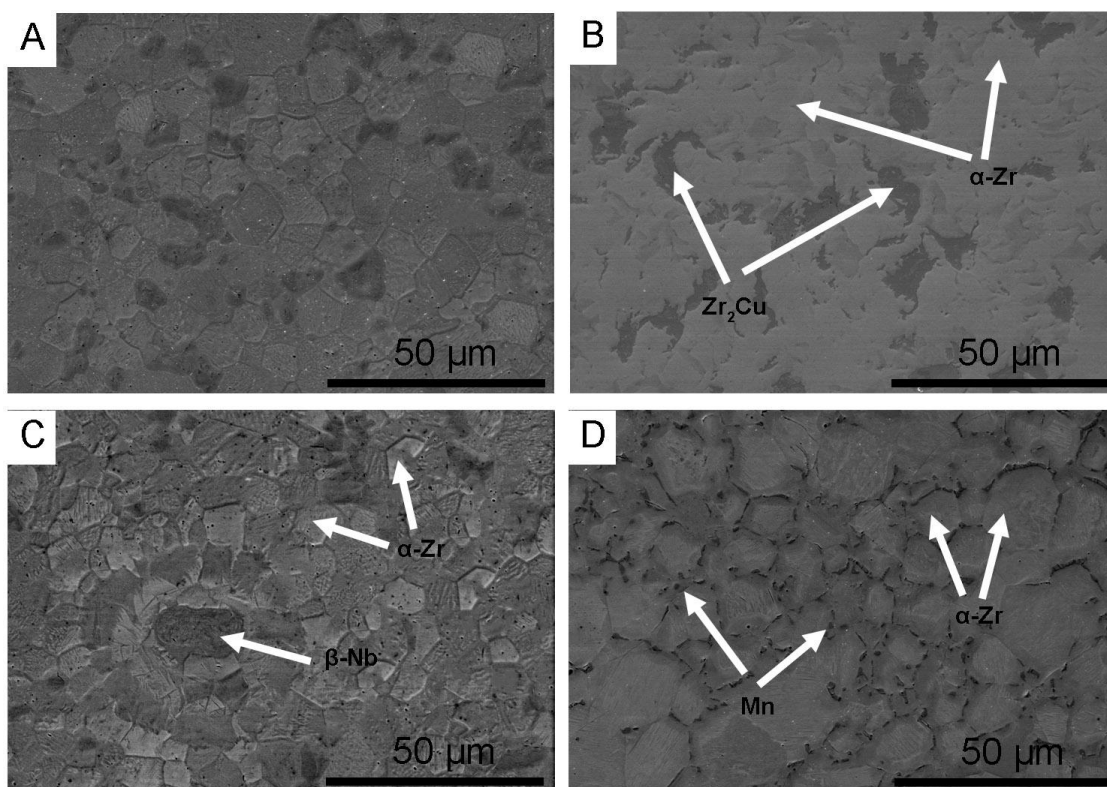
W celu dokładnej charakterystyki składu fazowego (z uwagi na zakres badawczy dyfraktometru) przeprowadzono spiekanie proszków o zwiększonej zawartości danego dodatku stopowego do 5% masy. Wyniki przedstawiono w tabeli 5-1.

Tabela 5-1 Skład fazowy badanych spieków cyrkonowych.

Material	Fazy w materiale, dane literaturowe	Fazy potwierdzone badaniami własnymi
Zr	α -Zr	α -Zr, ZrH ₂
Zr-2,5Mn (nano)	α -Zr, ZrMn ₂	α -Zr, ZrMn ₂ , ZrO, Mn ₅ O ₈ , Mn ₂ O ₃ , ZrH ₂
Zr-2,5Mn (mikro)		
Zr-2,5Cu	α -Zr, ZrCu ₂	α -Zr, ZrCu ₂ , Cu ₁₀ Zr ₇
Zr-2,5Nb	α -Zr, β -Nb	α -Zr. β -Zr. ω -Zr. β -Nb

5.2. Badania mikrostruktury spieków cyrkonowych otrzymanych metodą SPS

Badania mikrostruktury zostały wykonane przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego HITACHI SU-70 z przystawką do mikroanalizy rentgenowskiej składu chemicznego (EDS, ang. Electronic Differential Lock). Próbki zostały zainkludowane na gorąco w żywicy PolyFast firmy Struers (prod. Dania). Tak przygotowane zgłady były szlifowane na papierach ściernych o zmniejszającej się wielkości cząstek od 320 do 4000, następnie polerowane przy użyciu pasty diamentowej o wielkości diamentu 3 μ m przez 5 minut oraz 1 μ m także przez 5 minut za pomocą automatycznej polerki RotoPol-11 firmy Struers (produkcja Dania). Końcowym przygotowaniem próbek do badań było zastosowanie środka trawiąco-polerującego OPS firmy Struers oraz 30% roztworu nadtlenku wodoru. Proporcja wynosiła 70% środka trawiąco-polerującego OPS i 30% roztworu nadtlenku wodoru.



Rysunek 5-2 Mikrostruktury materiałów spiekanych SPS ; Zr (A); Zr-2,5Cu (B); Zr-2,5Nb (C) Zr-2,5Mn (D).

Do badań wybrano materiały charakteryzujące się największą gęstością. Są to mieszanki spiekane metodą SPS. Wszystkie mikrostruktury wskazują na porowatość resztkową. Spiekany materiał cyrkonowy bez dodatków charakteryzuje się drobnymi porami równomiernie rozmieszczonymi w całej objętości materiału, głównie wzdłuż granic ziaren (Rys. 5-2 A).

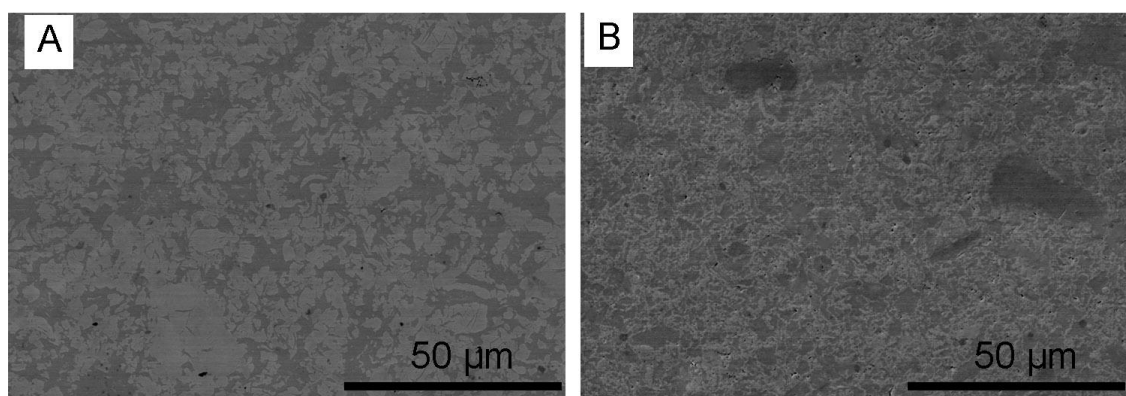
W mikrostrukturze Zr-2.5Cu przedstawionej na rysunku 5-2 B pory nie są widoczne. Wcześniejsze badania dyfrakcyjne [133] wykazały, że spiekany metodą SPS materiał zawiera fazy α -Zr i ZrCu_2 , jednak z powodu nierównowagowego charakteru procesu SPS, w materiale pojawił się również związek międzymetaliczny $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$. $\text{Cu}_{10}\text{Zr}_7$ formuje się przy zawartości 59% Cu i występuje w spiekany materiał Zr-2.5Cu z powodu wyższej zawartości miedzi w mikroobszarach oraz krótkiego czasu trwania procesu SPS, który nie pozwala na pełną homogenizację chemiczną materiału.

W przypadku materiałów spiekanych z niobem, mikropory, które się łączą, występują głównie na granicach wtrąceń niobu (rysunek 5-2 C). Niob tworzy większe skupiska w Zr-2.5%Nb. Spiekany Zr-2.5Nb ma obszary o wysokim stężeniu niobu w mikroobszarach (rysunek

5-2 C). W spiekany Zr-2.5%Nb metodą SPS zaobserwowano fazy β -Zr, ω -Zr oraz β -Nb [135].

Użyte proszki niobu i manganu miały podobną wielkość cząstek, około 40 μm , jednak ich mikrostruktury różniły się znacząco. Mangan jest rozmieszczony wzdłuż granic ziaren, nie tworzy dużych wtrąceń i towarzyszą mu pory (rysunek 5-2 D). Wcześniejsze badania spiekania SPS mieszanek Zr-2.5%Mn [93] wykazały, że w optymalnych warunkach procesu SPS nie powstał związek ZrMn_2 , którego obecność byłaby zgodna z układem równowagi faz dla tej kompozycji materiału. Czysty mangan pozostaje niezwiązany na granicach ziaren. W materiałach spiekanych z manganem mikroporowatość jest rozłożona w całej objętości materiału, wzdłuż granic ziaren zarówno związków cyrkonu, jak i manganu (rysunek 5-2 D). W tym przypadku widoczne jest łączenie się mikroporów wzdłuż granic ziaren.

Na rysunku 5-3 przedstawiono mikrostrukturę cyrkonu (A) oraz cyrkonu z 2,5% mas. dodatkiem niobu (B) otrzymanych metodą wyciskania KOBO. Czysty cyrkon (rysunek 5-3 A) charakteryzuje się strukturą ziarnistą, o średnich i niejednorodnych ziarnach z dobrze zdefiniowanymi granicami, co może świadczyć o dynamicznej rekrytalizacji zachodzącej podczas procesu KOBO. Natomiast cyrkon z dodatkiem niobu (rysunek 5-3 B) wykazuje znacznie drobniejszą i bardziej jednorodną mikrostrukturę, typową dla materiałów z dodatkiem pierwiastków stopowych, stabilizując strukturę poprzez segregację na granicach ziaren.



Rysunek 5-3 Mikrostruktury materiałów otrzymanych metodą KOBO czystego cyrkonu (A), cyrkonu z 2,5% mas niobu (B)

W literaturze podkreśla się, że metoda KOBO (wyciskanie z rewersyjnym skręcaniem matrycy) prowadzi do intensywnej fragmentacji ziaren i rozwoju struktur podziarnistych, szczególnie w metalach o heksagonalnym układzie krystalicznym, takich jak Zr [136]. Dodatek niobu dodatkowo wpływa na mechanizmy odkształcania, modyfikując przebieg rekrytalizacji

dynamicznej oraz ograniczając rozrost ziaren, co skutkuje mikrostrukturą o znacznie drobniejszym charakterze [137]. Taka mikrostruktura może znacząco poprawić właściwości mechaniczne, takie jak twardość i wytrzymałość zmęczeniową, kosztem nieznacznego spadku plastyczności

5.3. Pomiary gęstości materiałów otrzymanych z proszków cyrkonowych

Pomiary gęstości wykonano metodą Archimiedesa przy pomocy wagi Radwag WPA 60/K zgodnie z normą PN-EN 623-2 [138]. Dokonano po 5 pomiarów w temperaturze pokojowej masy próbek: na sucho na powietrzu, w wodzie, na powietrzu po zanurzeniu w wodzie. Obliczono wartość średnią ze wzoru (5.1) oraz odchylenie standardowe. Próbkę do badania zostały oczyszczone z pozostałego po spiekaniu grafitu.

$$\rho = \frac{m_p}{m_{pw} - m_w} * \rho_w \quad (5.1)$$

gdzie,

ρ - gęstość próbki, [g/cm³]

m_p - masa próbki w powietrzu, [g]

m_{pw} - masa próbki w powietrzu po zanurzeniu w wodzie, [g]

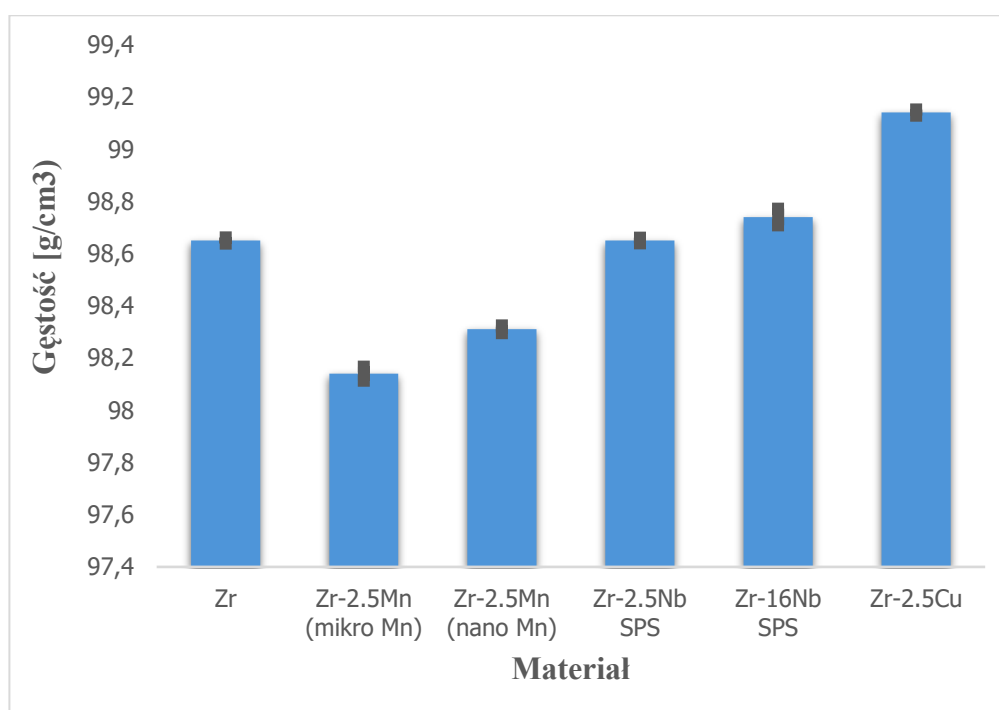
m_w - masa próbki w wodzie, [g]

ρ_w - gęstość wody, [g/cm³]

W tabeli 5-2 i rysunku 5-4 zestawiono wyniki pomiarów gęstości wytworzonych spieków metodą SPS.

Tabela 5-2 Wyniki pomiarów gęstości spieków cyrkonowych otrzymanych metodą SPS

Material	Gęstość [g/cm ³]	Odchylenie standardowe	Gęstość względna [%]
Zr	6,594	0,012	98,65
Zr-2.5Mn (mikro Mn)	6,515	0,027	98,14
Zr-2.5Mn (nano Mn)	6,554	0,015	98,31
Zr-2.5Nb	6,598	0,011	98,88
Zr-16Nb	6,609	0,032	98,94
Zr-2.5Cu	6,645	0,012	99,14

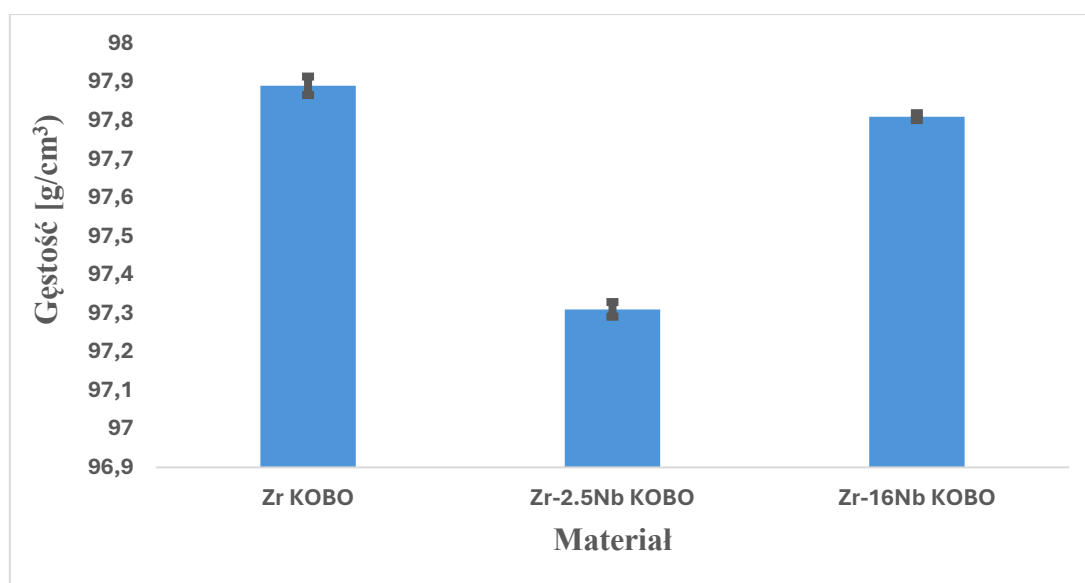


Rysunek 5-4 Wykres pomiarów gęstości spieków cyrkonowych wytworzonych metodą SPS

W tabeli 5-3 i rysunku 5-5 zestawiono wyniki pomiarów gęstości wytworzonych metodą wyciskania współbieżnego KOBO.

Tabela 5-3 Wyniki pomiarów gęstości materiałów cyrkonowych otrzymanych metodą wyciskania współbieżnego KOBO

Material	Gęstość [g/cm ³]	Odchylenie standardowe	Gęstość względna [%]
Zr	6,514	0,024	97,89
Zr-2.5Nb	6,511	0,019	97,31
Zr-16Nb	6,513	0,009	97,81



Rysunek 5-5 Wykres pomiarów gęstości materiałów cyrkonowych wytworzonych metodą wyciskania współbieżnego KOBO.

Pomiarom gęstości zostały poddane wszystkie materiały wytworzone metodami SPS oraz KOBO z proszków Zr 1 (czystość 99,9%), Zr-Mn (2,5% mas. Mn), Zr-Nb (2,5% mas. Nb), Zr-Cu (2,5% mas. Cu) oraz Zr-Nb (16% mas Nb).. Analizując wykresy (rys. 5-4, rys. 5-5 oraz tabele 5-2, 5-3 z wartościami uzyskanych pomiarów gęstości dla badanych materiałów można stwierdzić, że wraz ze wzrostem temperatury gęstość spieków wykonanych z wyżej wymienionych proszków również rośnie. Najmniejsze wartości gęstości uzyskano dla spieków z dodatkiem manganu niecałe 98,5%, a także materiały uzyskane metodą KOBO około 98%. Największymi wartościami gęstości charakteryzują się spieki cyrkonowe z dodatkiem Nb oraz Cu około 99%. Analizując otrzymane wyniki można stwierdzić, spieki otrzymane metodą SPS mają większą gęstość ze względu na wyższą temperaturę procesu.

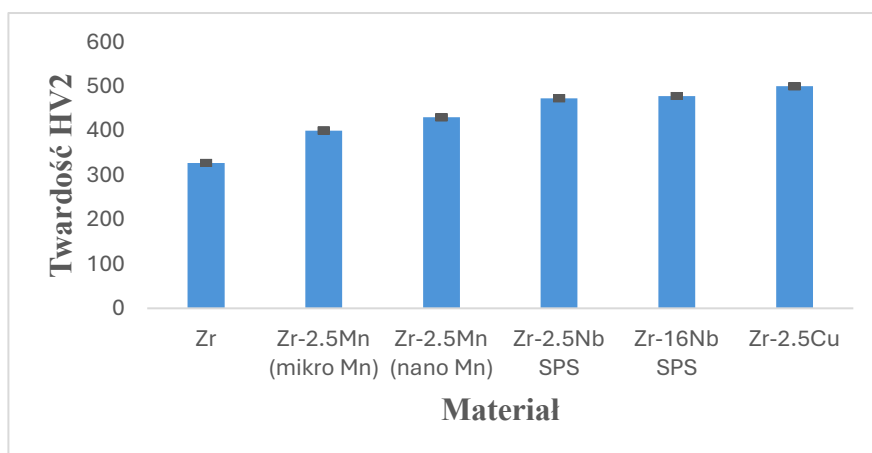
5.4. Pomiary twardości spieków cyrkonowych otrzymanych metodą SPS oraz KOBO

Pomiary mikrotwardości zostały przeprowadzone metodą Vickersa na półautomatycznym mikrotwardościomierzu Shimadzu HMV-2T przy obciążeniu 19,807 N zgodnie z europejską normą PN-EN ISO 6507-1:2018 [139]. Dokonano po 10 pomiarów, wyliczono średnią oraz odchylenie standardowe. Próbkę inkludowano na gorąco w żywicy PolyFast firmy Struers. Próbkę do pomiarów twardości były przygotowywane według tej samej procedury, która została opisana w rozdziale 5.2.

W tabeli 5-4 i rysunku 5-6 zestawiono wyniki pomiarów twardości wytworzonych spieków metodą SPS.

Tabela 5-4 Wyniki pomiarów twardości spieków cyrkonowych pozyskanych metodą SPS

Material	Twardość [HV2]	Odchylenie standardowe
Zr-2.5Mn (mikro Mn)	401	$\pm 1,9$
Zr	328	$\pm 2,5$
Zr-2.5Mn (nano Mn)	431	$\pm 2,1$
Zr-2.5Nb SPS	474	$\pm 1,7$
Zr-16Nb SPS	479	± 12
Zr-2.5Cu	501	$\pm 2,2$

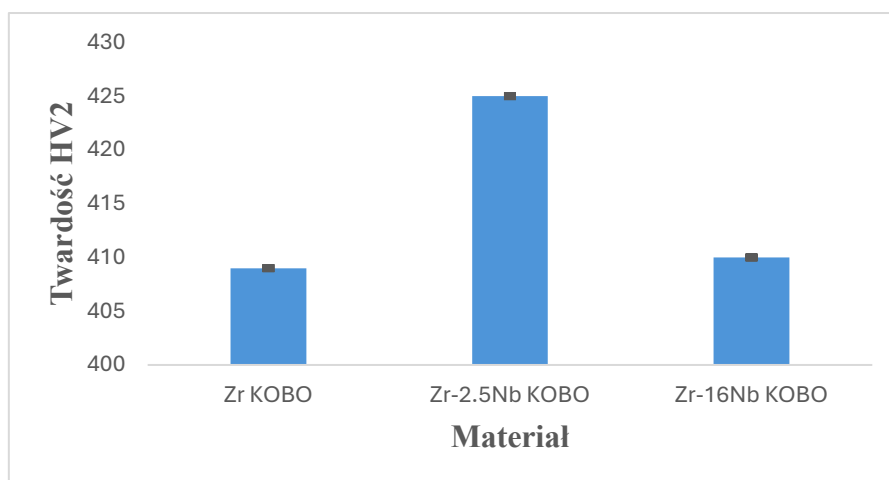


Rysunek 5-6 Wykres pomiarów twardości spieków cyrkonowych wytworzonych metodą SPS

W tabeli 5-5 i rysunku 5-7 zestawiono wyniki pomiarów twardości wytworzonych metodą wyciskania współbieżnego KOBO.

Tabela 5-5 Wyniki pomiarów twardości materiałów cyrkonowych konsolidowanych metodą KOBO.

Material	Twardość [HV2]	Odchylenie standardowe
Zr	409	$\pm 6,3$
Zr-2.5Nb	425	$\pm 7,8$
Zr-16Nb	410	$\pm 8,9$



Rysunek 5-7 Wykres pomiarów twardości materiałów cyrkonowych wytworzonych metodą wyciskania współbieżnego KOBO.

Badaniu twardości zostały poddane wszystkie materiały wytworzone metodami SPS oraz KOBO z proszków Zr 1 (czystość 99,9%), Zr-Mn (2,5% mas. Mn), Zr-Nb (2,5% mas. Nb), Zr-Cu (2,5% mas. Cu) oraz Zr-Nb (16% mas. Nb).. Analizując wykresy (rys. 5-6, rys. 5-7, oraz tabele 5-4 i 5-5 z wartościami uzyskanych pomiarów twardości dla badanych materiałów można stwierdzić, że wraz ze wzrostem temperatury twardość spieków wykonanych z wyżej wymienionych proszków również rośnie. Najmniejsze wartości twardości uzyskano dla czystego spieku cyrkonowego Zr (niecałe 330), spieków z dodatkiem manganu (niecałe 430), a także materiałów uzyskanych metodą KOBO (niecałe 420). Największymi wartościami twardości HV2 charakteryzują się spieki cyrkonowe z dodatkiem Nb oraz Cu (± 500). Twardość HV2 czystego cyrkonu otrzymanego na drodze procesów odlewniczych wynosi około 150 [140, 141]. Spiekane materiały cyrkonowe wytworzone metodą SPS, zawierające tylko fazę α -Zr, również charakteryzują dużą twardością HV2 wynoszącą 409 [135]. Analizując otrzymane wyniki można stwierdzić, spieki otrzymane metodą SPS mają większą gęstość ze względu na wyższą temperaturę procesu. Obie metody charakteryzują się dużym obciążeniem (ciśnieniem) w czasie konsolidacji proszków co może generować naprężenia mechaniczne w materiale, oprócz ewidentnych naprężeń cieplnych. Szybki proces chłodzenia nie sprzyja procesowi relaksacji naprężeń, więc mamy do czynienia z umocnieniem odkształceniowym materiału

5.5. Badanie modułu Younga spieków cyrkonowych metodą ultradźwiękową

Do wyznaczania stałych sprężystości spieków cyrkonowych z 2,5% dodatkiem Cu, Nb i Mn wykorzystano defektoskop ultradźwiękowy EPOCH-3 firmy Panametrix wyposażony w specjalnie dobrane szerokopasmowe głowice ultradźwiękowe do fal podłużnych i poprzecznych. Głowice szerokopasmowe, charakteryzujące się krótkim czasem trwania wytwarzanego impulsu, umożliwiają pomiar dla próbek o małej grubości eliminując nakładanie się kolejnych impulsów na siebie. Pomiary przeprowadzono na stanowisku badawczym wyposażonym w defektoskop, głowice szerokopasmowe oraz komputer PC z zainstalowanym oprogramowaniem (umożliwiającym zbieranie i obróbkę danych pomiarowych). Prędkość fal ultradźwiękowych podłużnej i poprzecznej wyznaczono jako iloraz zmierzonej grubości próbki oraz czasu przejścia przez nią impulsu ultradźwiękowego. Błąd pomiaru prędkości fali wynikał zatem z błędu pomiaru grubości próbki (0.01mm) oraz błędu pomiaru czasu przejścia impulsu przez grubość próbki (± 1 ns) . Stanowiło to 2 % mierzonych wartości prędkości. Moduł Younga oraz liczbę Poisson'a badanych kompozytów obliczano w oparciu o wyznaczone wartości prędkości fali podłużnej i poprzecznej oraz gęstości materiału na podstawie odpowiednich zależności. Wszystkie obliczenia przeprowadzono wykorzystując program Modulus 1.0.

W tabeli 5-6 przedstawiono wyznaczone wartości modułu Younga dla spieków cyrkonowych z 2,5% dodatkiem Cu, Nb i Mn, czystego spieku Zr oraz litej referencyjnej próbki z topionego Zr.

Tabela 5-6 wartości Modułu Younga dla spieków cyrkonowych z 2,5% dodatkiem Cu, Nb i Mn, czystego spieku Zr oraz litego Zr.

Materiał	Gęstość pozorna [g/cm ³]	Niepewność pomiaru [-]	Prędkość fali podłużnej [km/s]	Prędkość fali poprzecznej [km/s]	Liczba Poisona [-]	Moduł Younga [GPa]
Zr lity	6,52	0,006	5,03	2,59	0,32	99
Zr spiek	6,574	0,006	4,1	2,42	0,32	95
Zr-2,5%Cu	6,553	0,006	5,05	2,58	0,32	116
Zr-2,5%Nb	6,644	0,006	5,04	2,59	0,32	118
Zr2,5%Mn	6,511	0,006	4,78	2,38	0,34	97

Wyniki modułu Younga dla czystego spieku Zr (95 GPa), litego Zr (99 GPa) oraz spieków Zr z dodatkami Cu (93 GPa), Nb (118 GPa) i Mn (97 GPa) pokazują zróżnicowane właściwości mechaniczne, które mogą być istotne w kontekście konkretnych zastosowań tych materiałów. W literaturze czysty cyrkon oraz jego stopy są uznawane za materiały o wysokiej biokompatybilności i dobrej odporności na korozję, co czyni je interesującymi alternatywami dla tradycyjnych implantów tytanowych [142]. Jak pokazują wyniki z tabeli 16-1, dodatek Nb znacząco zwiększa moduł Younga do 118 GPa, co jest wartością zbliżoną do modułu Younga popularnych stopów tytanu, takich jak Ti-6Al-4V (110-120 GPa). Według Liu, Nb poprawia właściwości mechanicznych i stabilność struktury stopów cyrkonu, czyni Zr-2,5%Nb odpowiednim materiałem na implanty o większej sztywności, zwłaszcza w miejscach narażonych na wysokie obciążenia, takich jak protezy stawowe [143].

5.6. Badania właściwości mechanicznych spieków cyrkonowych w wysokich temperaturach

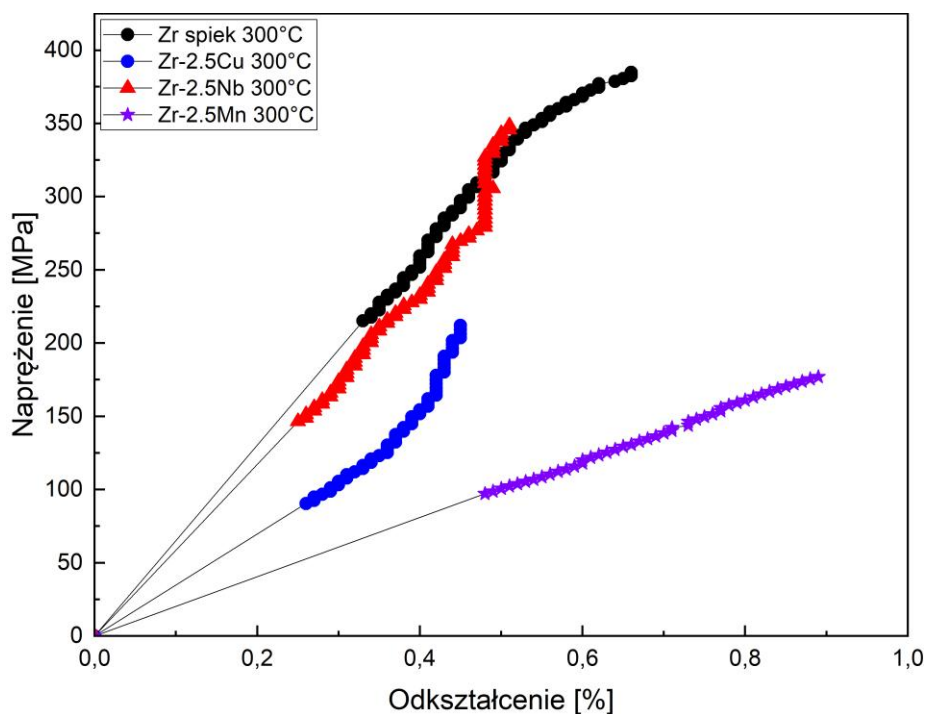
Do próby rozciągania próbki wycinano metodą elektroerozji. Umożliwiło to precyzyjne wycinanie bez wprowadzania dodatkowych odkształceń. Długość podstawy próbki wynosiła 6 mm, a przekrój poprzeczny u podstawy wynosił 0,8 mm kwadratowy. Badania

przeprowadzono na maszynie wytrzymałościowej Instron TM-SM z ogniwnem obciążeniowym 5 kN i specjalnym zestawem uchwytów na mikropróbki oraz piecem o zakresie do 1000°C. Rozciąganie realizowano przy szybkości odkształcania 10^{-3}s^{-1} . Badania prowadzono w temperaturach 300°C, 500°C i 700°C. Stabilność temperatury podczas testu nie przekraczała ± 6 stopni.

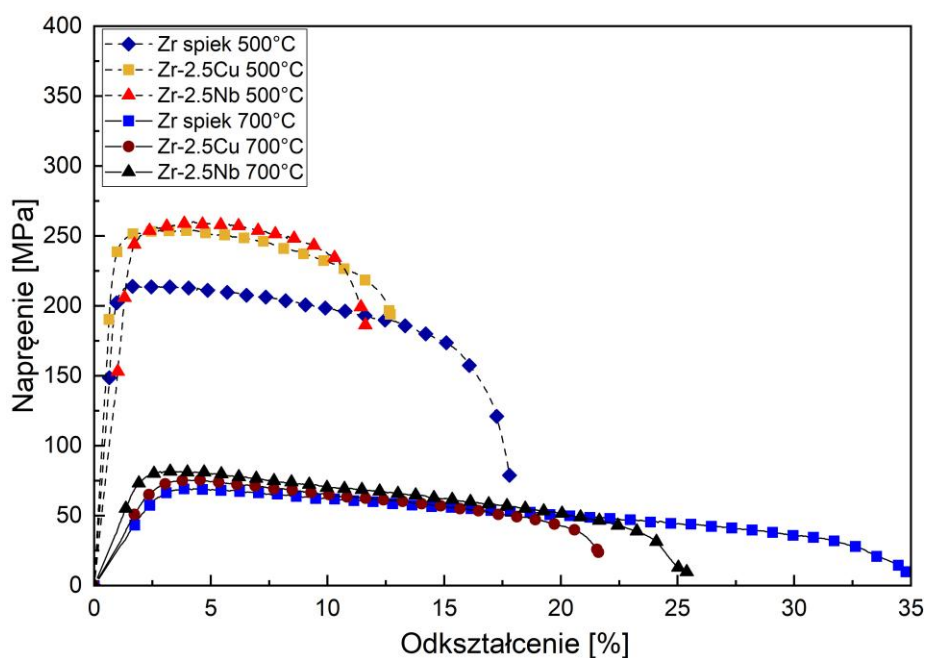
Badania wytrzymałości na rozciąganie materiałów cyrkonowych spiekanych przeprowadzono w temperaturze 300°C (rys. 5-8), 500°C i 700°C (rys. 5-9). Wartości parametrów opisujących właściwości mechaniczne takich jak: granica sprężystości (R_e), granica plastyczności ($R_{p0,2}$), wytrzymałość na rozciąganie (R_m) przedstawiono w tabeli 5-7.

Tabela 5-7 Wartości właściwości mechanicznych spieków cyrkonowych w wysokich temperaturach

Materiał	Temperatura [°C]	Granica sprężystości [MPa]	Granica plastyczności [MPa]	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]
Zr spiek	12	338,07	-	393,74
	500	189,45	209,99	216,38
	700	52,83	62,81	70,85
Zr-2,5Cu	300	138,6	-	223,46
	500	207,45	239,02	255,5
	700	49,76	63,66	69,23
Zr-2,5Nb	300	272,99	-	360,12
	500	188,77	246,82	263,4
	700	67,76	76,48	82,71
Zr-2,5Mn	300	163,14	-	176,94



Rysunek 5-8 Wyniki próby rozciągania spieków z 2,5% dodatkiem Cu, Nb i Mn w temperaturze 300°C.



Rysunek 5-9 Wyniki próby rozciągania spieków z 2,5% dodatkiem Cu, Nb i Mn w temperaturach 500°C i 700°C.

Materiały uzyskane przy użyciu proszków cyrkonu z udziałem niobu, miedzi lub manganu mają niższe wartości wytrzymałości na rozciąganie niż spiekany cyrkon bez dodatków. Krzywe rozciągania spiekanych materiałów cyrkonowych odpowiadają zachowaniu kruchych materiałów typowych dla stopów cyrkonu bez obróbki cieplnej. Najmniejsze odkształcenie

około 0,5% w temperaturze 300°C zaobserwowano dla spiekanego Zr-2,5Cu. Wartości wytrzymałości na rozciąganie i odkształcenia dla tego samego spiekanego materiału cyrkonowego charakteryzują się dużym rozrzutem wartości. Rysunki 5-8 i 5-9 przedstawiają krzywe dla wartości średnich.

Rozrzut wytrzymałości na rozciąganie wynika z obecności porów i małych rozmiarów próbek. Najmniejsze wartości wytrzymałości na rozciąganie 180 MPa w 300°C uzyskano dla spiekanego Zr-2,5Mn. Dla tego materiału nie było możliwe przeprowadzenie badań w temperaturze 500°C i 700°C z powodu degradacji korozyjnej powodującej rozpad próbki podczas nagrzewania. W temperaturze 500°C, dla materiałów zawierających 2,5% mas. Nb lub Cu i spiekanego Zr, krzywe rozciągania charakteryzują się bardziej ciągłą naturą. W temperaturze 500°C wytrzymałość na rozciąganie Zr-2,5Cu i Zr-2,5Nb spada do około 260 MPa, a dla spiekanego Zr do 220 MPa. Z drugiej strony, wartość odkształcenia wzrasta najbardziej dla spiekanego cyrkonu i wynosi 18% (rysunek 5-9). W temperaturze 700°C wytrzymałość na rozciąganie badanych materiałów spada dalej, a odkształcenie cyrkonu wynosi około 35% (rysunek 5-9). Wartości wytrzymałości dla spiekanych Zr, Zr-2,5Cu, Zr-2,5Nb są bardzo podobne w temperaturze 700°C, materiały spiekane cyrkonowe różnią się wartościami odkształceń (rysunek 5-8, 5-9).

6. Badanie procesu utleniania termicznego spieków cyrkonowych

Przeprowadzono wstępną obróbkę cieplną materiałów w celu ich utlenienia w atmosferze powietrza, wykorzystując piec muflowy firmy Czylok (Polska) w temperaturach 300°C, 500°C, 700°C przez 1,5 h. Po schłodzeniu z próbek za pomocą elektrodrążarki erozyjnej firmy ZAP BP05 zostały wycięte próbki i zbadano grubości powstałych w wyniku procesu utleniania warstw tlenkowych. Próbki do badań mikrostruktury SEM według procedury opisanej wcześniej w rozdziale 5.2.

6.1. Pomiary grubości warstw tlenkowych spieków cyrkonowych powstałych w wyniku wyżarzania w piecu przez 90 minut

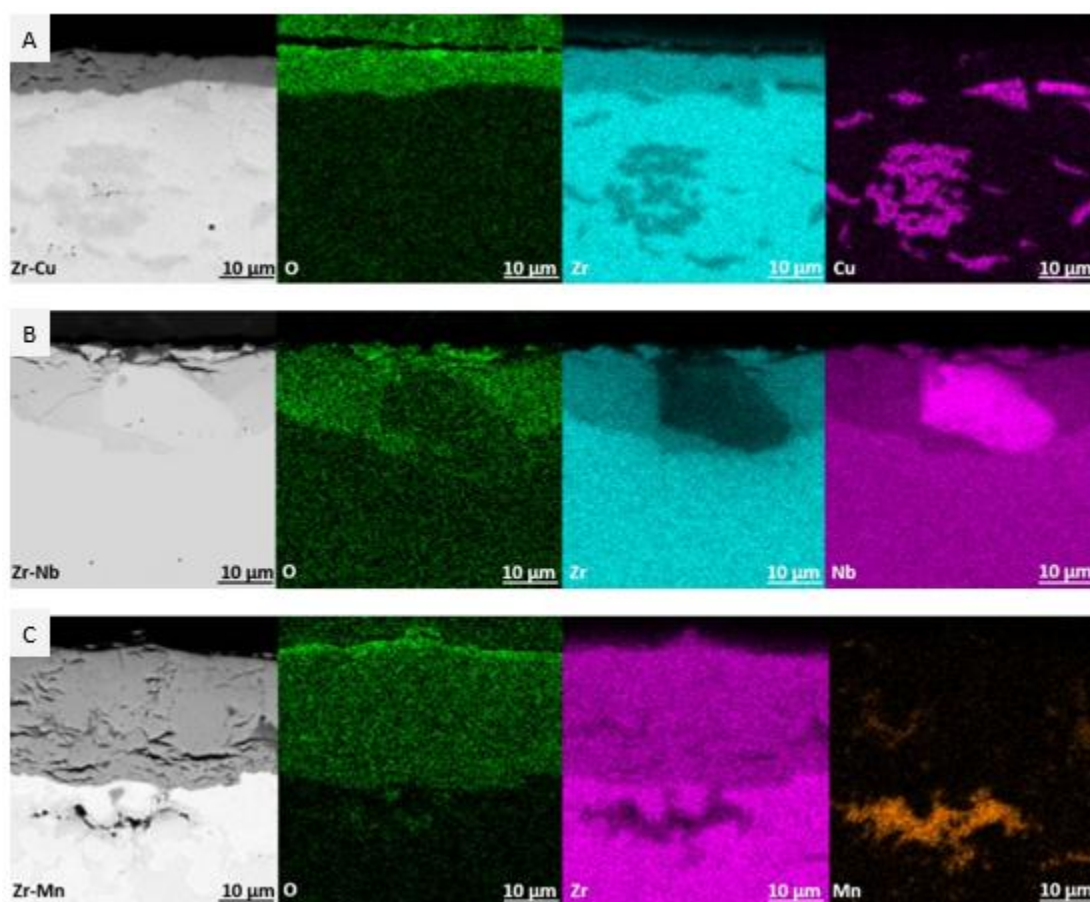
Poniżej w tabeli 6-1 przedstawiono wyniki pomiarów grubości warstw tlenkowych spieków cyrkonowych poddanych wstępnemu utlenianiu przez 90 minut w piecu. Do mierzenia grubości warstw tlenkowych wykorzystano oprogramowanie Imager.

Tabela 6-1 Wyniki pomiarów grubości warstw tlenkowych spieków cyrkonowych otrzymanych po wstępnym utlenianiu w piecu przez 90 minut.

Material	Temperature [°C]	Grubość warstwy tlenkowej [μm]
Zr	300	-
	500	1.3
	700	6.7
Zr-2.5Cu	300	0.9
	500	1.6
	700	7.6
Zr-2.5Nb	300	1.2
	500	2.7
	700	10.8
Zr-2.5Mn	300	1.4
	500	3.1
	700	13.2

6.2. Analiza EDS utlenionych spieków cyrkonowych

Rysunek 6-1 przedstawia analizy EDS rozkładu tlenu, cyrkonu i dodatków (Cu, Nb i Mn) dla materiałów po 90 minutach utleniania termicznego w piecu w atmosferze powietrza: w temperaturze 700°C. Analizy EDS wskazują na wyższe stężenie tlenu w warstwie powierzchniowej, co odpowiada czarnej warstwie ZrO₂ we wszystkich przypadkach prezentowanych materiałów. Pomimo podobnych warunków stopowania mechanicznego i podobnych początkowej wielkości proszku, widoczna jest różnica w rozkładzie miedzi (rysunek 6-1 A) w porównaniu z niobem (rysunek 6-1 B). Niob w warstwie wierzchniej wpływa na rozszerzenie strefy utleniania, co jest widoczne na rysunku 6-1 B (dla Zr-2,5Nb). Jednak w przypadku Zr-2,5Mn proces utleniania jest widoczny w porach zlokalizowanych poniżej granicy tlenek-metal (rysunek 6-1 C). W tym przypadku wyraźnie uwidacznia się negatywny wpływ porowatości na proces utleniania materiałów spiekanych.

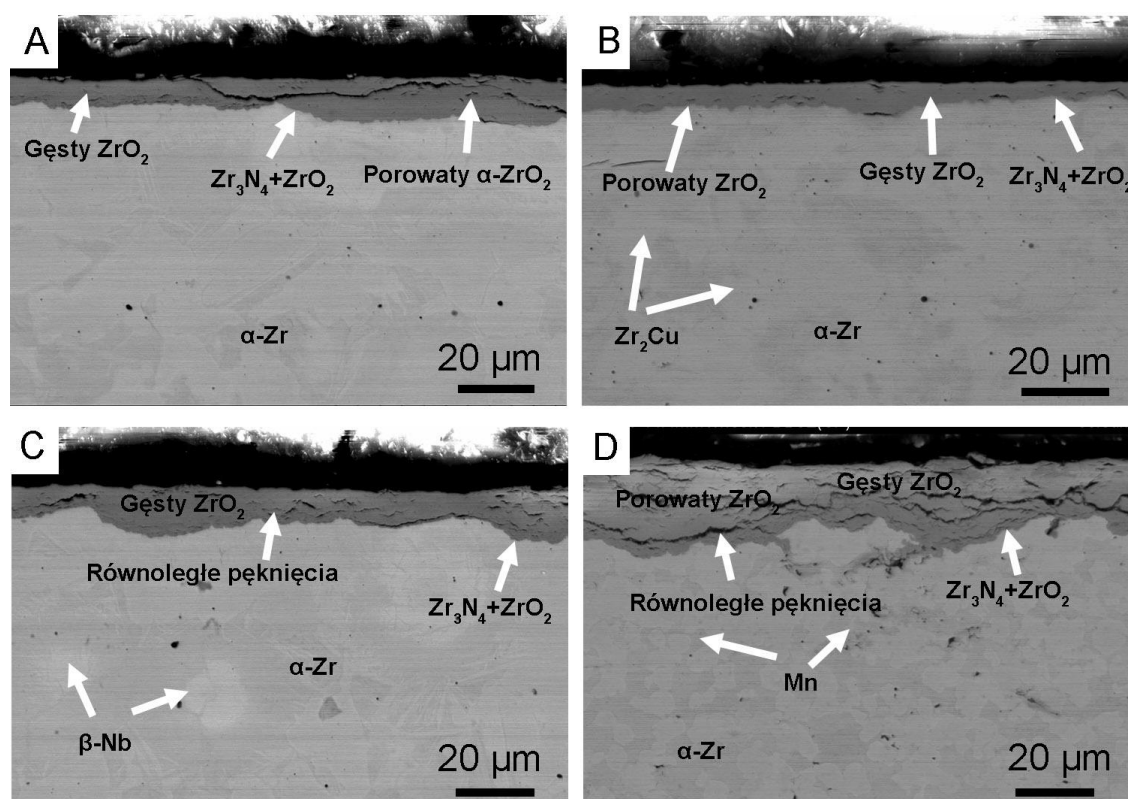


Rysunek 6-1 Analizy EDS rozkładu tlenu, cyrkonu i dodatków (Cu, Nb i Mn) dla materiałów po 90 minutach utleniania termicznego w piecu w atmosferze powietrza.

6.3. Mikrostruktury spieków cyrkonowych po procesie utleniania w powietrzu, w piecu w temperaturze 300°C, 500°C, 700°C

Na rysunku 6-2 przedstawiono mikrostruktury SEM dla czystego spieku cyrkonowego Zr (A), (B) Zr-2,5Cu, (C) Zr-2,5Nb, (D) Zr-2,5Mn po wyżarzaniu przez 90 minut w temperaturze 700°C. po wyżarzaniu przez 90 minut w temperaturach 300°C (A), 500°C (B) i 700°C (C).

Przeprowadzono także badania EDS, które pozwoliły określić rozmieszczenie poszczególnych pierwiastków, które wykorzystano do opisu mikrostruktur (omówione w poprzednim rozdziale).



Rysunek 6-2 Obrazy SEM mikrostruktury spieków cyrkonowych (A). czystego Zr, (B). Zr-2,5Cu, (C). Zr-2,5Nb, (D). Zr-2,5Mn po wyżarzaniu przez 90 minut w temperaturze 700°C.

W przypadku czystego cyrkonu (rysunek 6-2,A) warstwa tlenkowa składająca się z porowatej $\alpha\text{-ZrO}_2$ oraz gęstszej ZrO_2 wyraźnie wykazuje obecność poziomych, równoległych do powierzchni pęknięć wewnątrz warstwy tlenkowej. Ich charakter wskazuje na naprężenia generowane podczas utleniania i różnice w rozszerzalności cieplnej między fazami, co znajduje potwierdzenie w literaturze [144, 145]. Dodatkowo obecność warstwy $\text{Zr}_3\text{N}_4 + \text{ZrO}_2$

sugeruje, że utlenianie mogło być nierównomierne, sprzyjając koncentracji naprężeń i inicjacji pęknięć. Azot reaguje z cyrkonem w chwili, kiedy brakuje tlenu

W próbce z dodatkiem miedzi (rysunek 6-2 B) warstwa tlenkowa cechuje się znacznie większą jednorodnością i zwartością – brak jest widocznych mikropęknięć zarówno w warstwie porowatej, jak i gęstej. Sugeruje to, że dodatek Cu stabilizuje strukturę tlenku, zmniejszając gradienty naprężeń i umożliwiając bardziej jednorodny wzrost warstwy tlenkowej. Obecność Zr_2Cu w osnowie może dodatkowo poprawiać odporność na pękanie poprzez kompensację naprężeń [146].

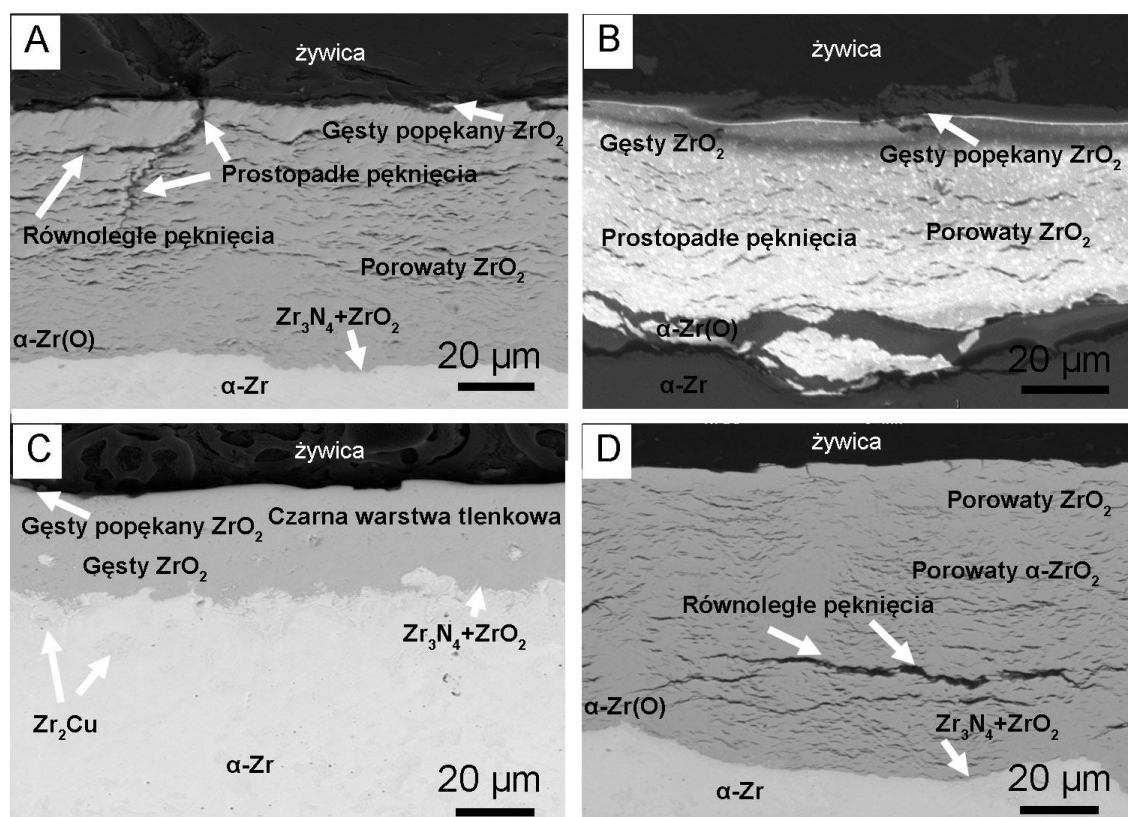
W spieku z dodatkiem niobu (rysunek 6-2 C) występują wyraźne pęknięcia równoległe do powierzchni w obrębie warstwy tlenkowej, dokładnie na granicy zwartego ZrO_2 i warstwy $Zr_3N_4+ZrO_2$. Takie ułożenie wskazuje na naprężenia rozciągające powstałe w wyniku różnic w objętości faz oraz ograniczonej plastyczności powłoki. Obecność fazy $\beta-Nb$ dodatkowo wprowadza niejednorodności w strukturze, w formie porów na granicy z cyrkonem, które mogą stanowić miejsca inicjacji pęknięć [147, 148].

Najbardziej złożoną morfologię warstwy tlenkowej i najintensywniejsze mikropęknięcia zaobserwowano w przypadku spieku z manganem (rysunek 6-2 D). Pęknięcia te są liczne, równoległe do powierzchni, często rozgałęzione i sięgają głębiej w głąb warstwy tlenkowej, co wskazuje na jej wysoką kruchość i niską odporność na naprężenia termiczne. Taka mikrostruktura sugeruje, że obecność Mn destabilizuje wzrost warstwy tlenkowej, powodując powstawanie licznych defektów i mikroporowatości, co zwiększa lokalne naprężenia [149].

6.4. Analiza termograwimetryczna TGA spieków cyrkonowych

Eksperymenty termograwimetryczne przeprowadzone w aparacie TA Instruments SDT Q 600. 24-godzinne pomiary izotermiczne przeprowadzono w temperaturach 500°C, 600°C, 700°C, 800°C w powietrzu przy przepływie powietrza wynoszącym 100 cm³/min. Wstępny etap przeprowadzono w atmosferze argonu przy przepływie argonu ustawionym na 100 cm³/min, próbki ogrzewano do ustawionej temperatury z szybkością 100°C/min. Podczas pomiaru próbkę umieszczono w tyglu alundowym o średnicy wewnętrznej 4,5 mm i głębokości 3 mm.

Na rysunku 6-3 przedstawiono mikrostruktury z 2,5% dodatkiem Cu, Nb i Mn po utlenianiu w czasie 10 godzin.



Rysunek 6-3 Mikrostruktury SEM z warstwami utlenionymi dla badanych materiałów spiekanych po testach w temperaturze 700 °C przez 10 godzin.

Na rysunku 6-3 B przedstawiono również warstwę utlenioną dla „litego” cyrkonu (czystego Zr, próbki odniesienia) po teście w tych samych warunkach. Mikrostruktury czystego cyrkonu spiekane metodą SPS, po dziesięciu godzinach utleniania termicznego, w atmosferze powietrza w temperaturze 700°C, w ciągu 10 godzin, przedstawiono na rys. 6-3 A. W warstwie utlenionej powstają dwa różne rodzaje pęknięć, pierwsze to pęknięcia prostopadłe do powierzchni tlenku, które mogą propagować przez całą grubość tlenku, drugie to drobne pory równoległe do powierzchni. Warstwa utleniona Zr-2,5Mn była krucha i wykazywała słabą przyczepność, co jest widoczne dla krótszego czasu utleniania na rysunku 6-3 dlatego ta mikrostruktura nie jest pokazana, ponieważ nastąpiło oderwanie warstwy tlenku.

Tabela 6-2 przedstawia zmiany masy i grubości utlenionych powierzchni dla materiałów ze spiekane cyrkonu po nagrzaniu do temperatury 700°C. oraz zmiany masy

i grubości powłok dla materiałów ze spiekane go cyrkonu po nagrzan iu do temperatury 700°C przez 10 godzin w powietrzu.

Tabela 6-2 Zmiany masy materiałów spiekanych z proszków na osnowie cyrkonu i grubości warstw utlenionych podczas dziesięciogodzinnego wyżarzania w temperaturze 700°C.

Material	Δm [%]	Grubość warstwy tlenkowej [μm]
Zr lity	3.83	91.3
Zr spiek	1.73	90.5
Zr-2.5Cu	1.44	38.2
Zr-2.5Nb	4.11	128.9
Zr-2.5Mn	29.68	warstwa oderwana

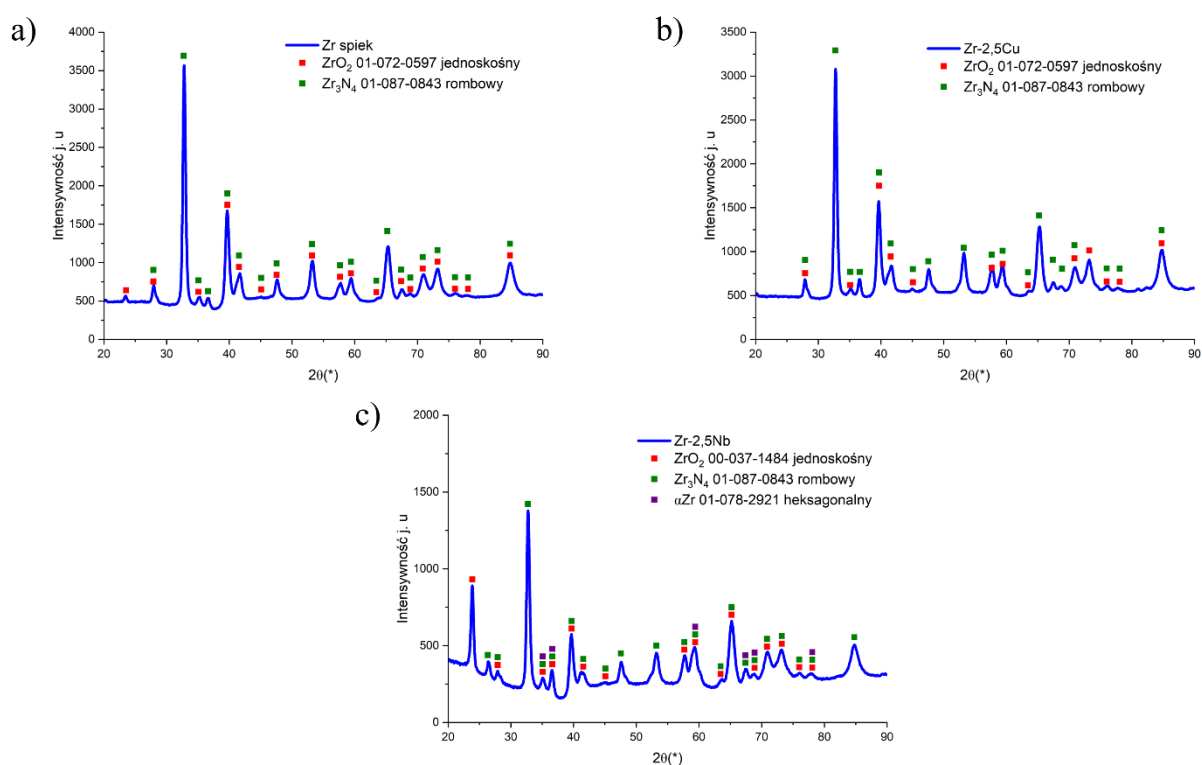
Grubość warstw utlenionych dla litego i spiekane go Zr po wyżarzaniu przez 10 godzin jest bardzo podobna, wynosi 91,3 i 90,5 μm , (tabela 6-2).

Zmiana masy czystego materiału spiekane go cyrkonu podczas nagrzewania próbek do temperatury 700°C wynosi 1,73 %, (tabela 6-2). Warstwa ma grubość 90,5 μm (tabela 6-2) charakteryzuje się dużą ilością pęknięć (rysunek 6-3 A). Dla litego Zr zmiana masy podczas tego testu jest większa (3,83 %, tabela 6-2). Zmiana masy podczas wyżarzania w temperaturze 700 °C dla Zr-2,5Cu wynosi 1,73% i jest najmniejsza ze wszystkich testowanych materiałów spiekanych (tabela 6-2). Grubość warstwy utlenionej dla Zr-2,5Cu po wyżarzaniu w temperaturze 700°C wynosi około 38,2 μm .

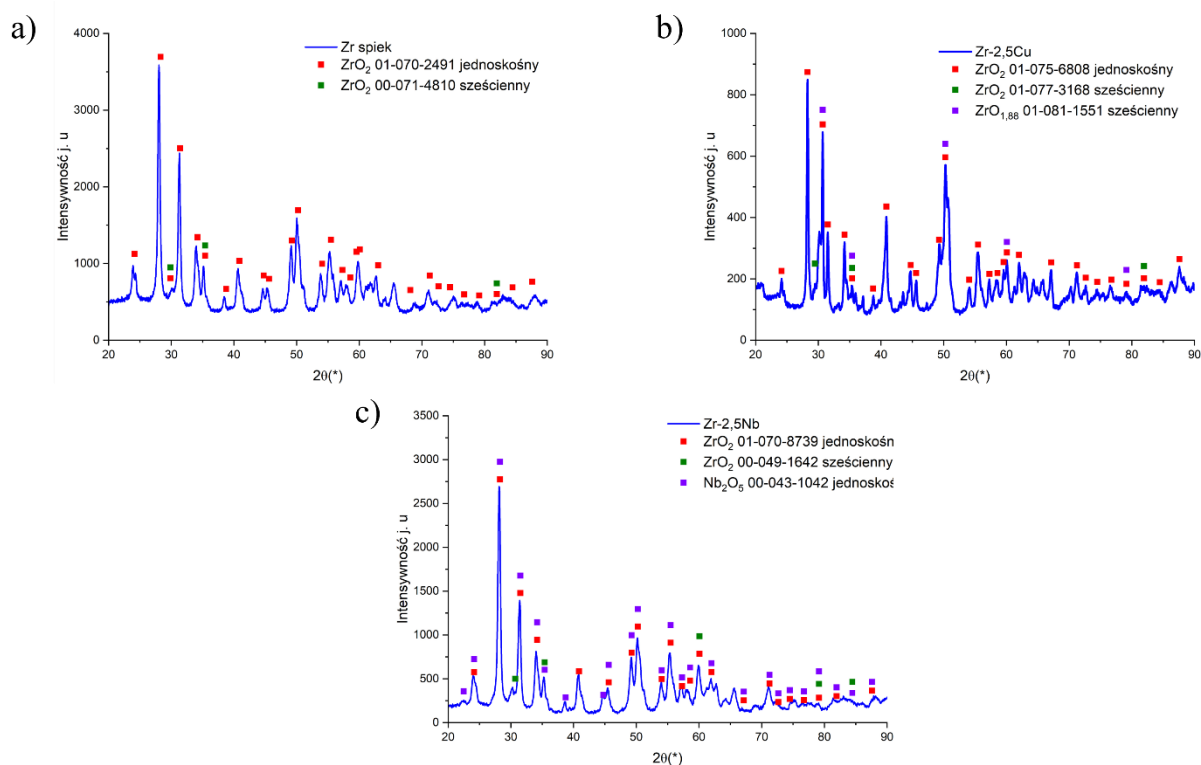
Z informacji literaturowych wynika, że warstwa barierowa na powierzchniach topionego stopu Zr-2 5%Nb wydaje się być znacznie grubsza niż na Zircalloys [150, 151]. Taka sama tendencja występuje w przypadku spiekane go Zr-2,5Nb. Utleniona warstwa spiekane go Zr-2,5Nb po nagrzewaniu przez 10 godzin wynosi 128,9 μm (tabela 14-2). W temperaturze 700°C czarna warstwa dla spiekane go materiału Zr-2,5Nb jest już popękana i widoczne są pojedyncze „guzy”, co może potwierdzać hipotezę związaną z uwalnianiem się azotu (rozdział 6.2, rysunek 6-1 C) [152].

6.5. Analiza składu fazowego spieków cyrkonowych po utlenianiu w 700°C, w czasie 10 godzin

Wyniki badań dyfrakcji rentgenowskiej spieków cyrkonowych Zr, Zr-2,5Cu i Zr-2,5Nb po utlenieniu przedstawiono na rysunku 6-4 a–c oraz 6-5 a–c. Dokładna analiza pozostałych badanych materiałów (dla wszystkich materiałów łącznie z litym Zr oraz spiekami Zr-2,5Mn) została przedstawiona i opisana w publikacji pt. ‘Activation energies of oxidation in air for SPS-sintered zirconium and its alloys’ [153]. Analiza materiałów wyżarzanych wskazuje, że warstwa tlenkowa składa się głównie z struktury jednoskośnej (karta nr. 01-072-0597, 00-037-1484) i rombowej Zr_3N_4 (karta nr 01-087-0843). Dyfrakcja wskazuje również na obecność nieprzereagowanego α -Zr, (rys. 6-4 c).



Rysunek 6-4 Analiza XRD składu fazowego badanych materiałów po 10-godzinnych testach wygrzewania w powietrzu w temperaturze 700°C.



Rysunek 6-5 Analiza XRD składu fazowego badanych materiałów po 10-godzinnych testach wygrzewania w powietrzu w temperaturze 800°C.

Utleniona warstwa powierzchniowa składa się z barierowej, niespękaną warstwy ZrO₂ (tak zwanej – czarnej), pod którą znajduje się spękany ZrO₂. Na granicy tlenek–metal odnotowano wzrost stężenia azotu, co wskazuje na miejsca występowania azotków cyrkonu. Obecność azotków potwierdzono badaniami XRD dla spiekanych Zr, Zr–2,5Cu, Zr–2,5Nb, (rysunek 6-4 a–c). Azotki są obecne w materiałach nagrzewanych do 700°C, ale nie zostały wykryte na dyfraktogramach dla tych materiałów w 800°C, co wskazuje na ich rozkład, (rysunek 6-5 a–c).

Generalnie obecność struktur jednoskośnych, regularnych ZrO₂ lub heksagonalnych, tetragonalnych wskazuje na przemianę tlenków cyrkonu, co powoduje zmiany objętości ZrO₂ i zmiany naprężeń generujące pęknięcia dla materiału stałego Zr, co potwierdzają dyfraktogramy przedstawione na rysunku 6-4 a–c. Badania dyfrakcji rentgenowskiej wykazały obecność jednoskośnego tlenku cyrkonu i Zr₃N₄ dla spiekanych Zr, Zr–2,5Cu i Zr–2,5Nb, (rysunek 6-5 b, c). Autorzy prac [154, 155] uważają, że ZrN powstaje w warstwie utlenionej, jednak w publikacjach tych brakuje eksperymentalnego potwierdzenia rodzaju powstającego azotku. Chhowalla i Unalan [156] udowodnili, że na stabilizację fazy Zr₃N₄ wpływa naprężenie. W warstwie utlenionego cyrkonu stan naprężenia zmienia się dynamicznie, o czym świadczy

relaksacja naprężeń w postaci pęknięć. Natomiast warstwę utlenioną należy traktować jako naprężoną, co zgodnie z pracą [156] prowadzi do stabilizacji fazy Zr_3N_4 . W przypadku spieków Zr, Zr-2,5Cu i Zr-2,5Nb pęknięcia powstają w procesie utleniania prawdopodobnie w wyniku reakcji z tlenem i azotem oraz zmian składu fazowego i zmian naprężeń wywołanych tymi reakcjami [157]. Wyniki te potwierdzają znaczącą rolę obecności azotu w procesie utleniania spiekanych cyrkonu. Jednakże dokładny opis mechanizmu powstawania azotku i wpływu azotu na pękanie utlenionego cyrkonu nie jest jeszcze w pełni opisany i potwierdzony. W spiekany cyrkonie, ze względu na porowatość resztkową, dostępność powietrza jest większa niż w materiałach uzyskanych drogą topienia.

6.6. Obliczanie energii aktywacji procesu utleniania spieków cyrkonowych

W celu określenia energii aktywacji wyznaczono stałą utleniania K korzystając z równania 6.1, z wykresu utleniania izotermicznego (rysunek 6-6).

$$W^n = K \cdot t \quad (6.1)$$

Gdzie:

W - jest znormalizowanym przyrostem masy $\left[\frac{kg}{m^2}\right]$,

n – wykładnik opisujący mechanizm kinetyki utleniania – czyli to, jak szybko rośnie masa (a tym samym grubość) tlenku w czasie. Gdy szybkość ograniczona jest procesem powierzchniowym (np. adsorpcja i reakcja tlenu na powierzchni metalu) $n=1$, natomiast gdy proces ogranicza dyfuzja tlenu lub metalu przez już utworzoną warstwę tlenku $n=2$ (bez jednostki, liczba wymiarowa),

K - jest stałą szybkości utleniania $\left[\frac{kg}{m^2s}\right]$,

t - jest czasem utleniania w sekundach, t jest związane ze zmianą masy podczas utleniania za pomocą równania 6.1 [s].

Badania przeprowadzono dla próbek w kształcie walców o średnicy 2,7 mm i wysokości 2,1 mm. Do określenia stałej szybkości utleniania przyjęto założenie, że w początkowej fazie utleniania w warstwie tlenku powstają pęknięcia powodujące zwiększony dostęp tlenu do warstwy metalu. Proces utleniania przebiega liniowo [158, 159]. W kolejnym kroku uzyskane w ten sposób stałe naniesiono na wykres w funkcji $1/T$ dla każdego z badanych stopów, a energię aktywacji wyznaczono korzystając z równania Arrheniusa (6-2):

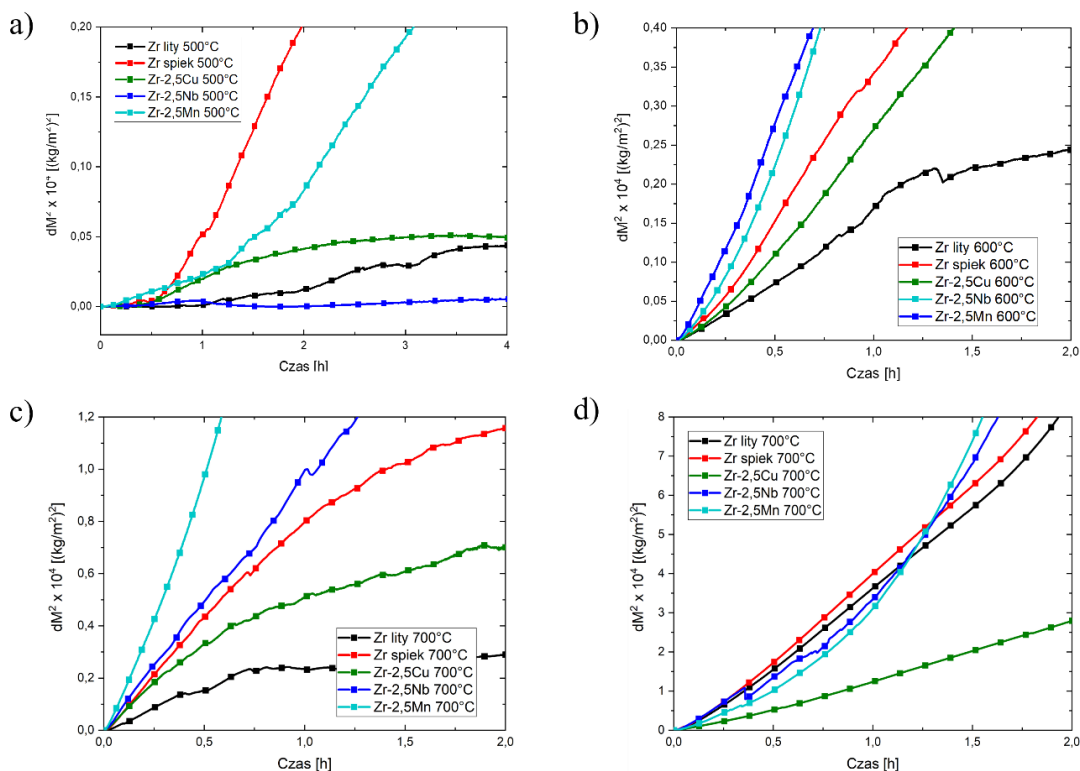
$$\ln(K) = \ln(A) + \frac{1}{T} \cdot \frac{-E_a}{R} \left[\frac{J}{mol} \right] \quad (6-2)$$

Gdzie:

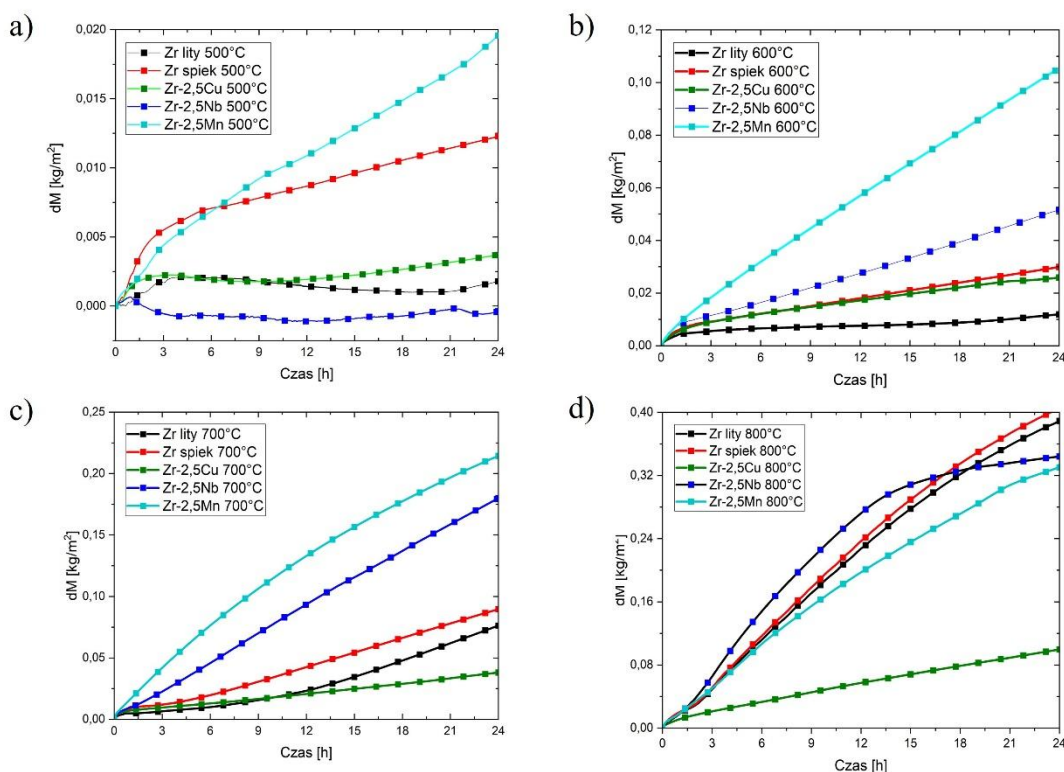
E_a – jest energią aktywacji procesu utleniania $\left[\frac{J}{mol} \right]$,

R - jest stałą gazową i wynosi $8,314 \frac{J}{mol \cdot K}$.

Zakłada się, że utlenianie cyrkonu i jego stopów w podwyższonych temperaturach, w powietrzu, odbywa się w dwóch etapach. W pierwszym etapie tlen dyfunduje do warstwy tlenku. Następnie, w wyniku rozszerzenia objętości utworzonego tlenku, warstwa pęka, odsłaniając nieprzereagowaną powierzchnię metalu, co powoduje znaczny wzrost szybkości reakcji, a tym samym inicjację drugiego etapu. Pierwszy etap „przed oderwaniem” charakteryzuje się parabolicznym wzrostem masy i współczynnikiem $n = 2$. Drugi etap po oderwaniu warstwy tlenku, „po oderwaniu”, jest najczęściej opisywany liniową zależnością i $n = 1$ lub przyspieszonym utlenianiem, gdzie $n = 0,5$. Ogólnie rzecz biorąc, należy oczekiwać $n \leq 1$, w drugim etapie. Rysunek 6-6 przedstawia przyrost masy podczas izotermicznego utleniania zgodnie z prawem parabolicznym, w ciągu początkowych 2 godzin badań. Cały czas trwania badań pokazano na rysunku 6-7.

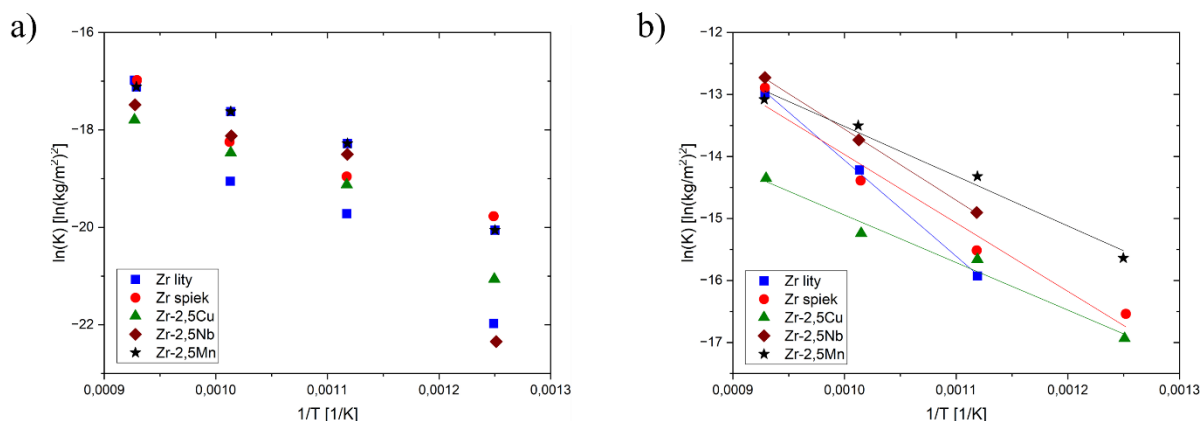


Rysunek 6-6 Wykresy zależności zmiany masy w czasie przed oderwaniem się warstwy tlenkowej spieków cyrkonowych w temperaturach 500°C, 600°C, 700°C, 800°C.



Rysunek 6-7 Wykresy zależności zmiany masy w czasie po oderwaniu warstwy tlenkowej spieków cyrkonowych w temperaturach 500°C, 600°C, 700°C, 800°C.

Dla temperatury 500°C (rysunek 6-6) trudno jest określić czas trwania pierwszego etapu ze względu na fakt, że nie pasuje on do ogólnych założeń modelu i obecności co najmniej kilku prostych odcinków (np. próbki Zr-2,5 Mn). Dlatego dla próbek z Zr-2,5Cu, Zr-2,5 Nb i Zr-2,5 Mn energię aktywacji dla tego etapu przed oderwaniem obliczono, pomijając wyniki dla temperatury 500°C (tabela 14-3). Jednak w przypadku utleniania w wyższych temperaturach (rysunek 6-7 b, c i d), widoczny jest liniowy zakres dla $dM_2(t)$, dla wszystkich badanych próbek, co umożliwia obliczenie energii aktywacji (patrz Tabela 6-3). Wartości $\ln(K)$ uzyskane z równania (6.1) w funkcji $1/T$ (temperatura bezwzględna) oraz dopasowana linia trendu dla obu etapów są pokazane na rysunku 6-8. Obliczone wartości energii aktywacji w etapie „przed oderwaniem” są znacznie niższe dla próbek uzyskanych metodą SPS, w porównaniu do próbek odniesienia i testów innych autorów dla stopów uzyskanych metodami topienia (tabela 6-3). Fakt ten można wyjaśnić porowatością spiekanych próbek, a w konsekwencji powierzchnia czynna tych próbek jest większa, niż sugerowałaby geometria.



Rysunek 6-8 Wartości $\ln(K)$ w funkcji $1/T$ (temperatura bezwzględna) oraz dopasowana linia trendu dla obu etapów.

Tabela 6-3 przedstawia obliczone energie aktywacji (E_a), nachylenia dopasowań Arrheniusa (E_a/R), współczynnik determinacji (r^2) i liczbę punktów użytych w obliczeniach dla cyrkonu i stopu cyrkonu przed i po oderwaniu podczas utleniania izotermicznego w powietrzu.

Tabela 6-3 Obliczone energie aktywacji (E_a), nachylenia dopasowań Arrheniusa (E_a/R), współczynnik determinacji (r^2) i liczba punktów użytych w obliczeniach dla cyrkonu i stopu cyrkonu przed i po oderwaniu podczas utleniania izotermicznego w powietrzu.

Stop	Przed oderwaniem					Po oderwaniu			
	E_a [kJ/mol]	E_a/R	r^2	Punkty *		E_a [kJ/mol]	E_a/R	r^2	Punkty *
Zr lity	123	-14774.5	0.975	4		140	-16868.7	0.999	3
Zr spiek	86	-10371.0	0.983	4		96	-11593.2	0.972	4
Zr 2.5%Cu	61	-7296.0	0.995	3		69	-8290.6	0.978	4
Zr 2.5%Nb	45	-5469.5	0.955	3		104	-12526.4	0.999	3
Zr2.5%Mn	55	-6614.6	0.999	3		73	-8796.2	0.978	4

W fazie „po oderwaniu” obliczone wartości energii aktywacji są wyższe niż te uzyskane w fazie „przed oderwaniem”. Materiał Zr-2,5%Cu wykazał wysoką odporność na utlenianie w powietrzu. W przypadku po oderwaniu, po przerwaniu warstwy tlenku, dla funkcji $dM(t)$ w większości przypadków (powyżej 600°C) możemy zaobserwować zależność liniową widoczną na rysunku 6-7, która może odchyłać się w trakcie procesu. Może to być wynikiem geometrii samej próbki, która może ograniczać powierzchnię dostępną dla reakcji chemicznej podczas utleniania. W przypadku próbek testowanych w tej pracy, wzrost masy o około 0,10 kg/m² oznacza, że około 25% próbki uległo reakcji, a jej „powierzchnia aktywna” zmniejszyła się o około 15%. Próbki prostokątne nie stwarzają tego problemu, ale istnieje problem z umieszczeniem próbek w tyglu w celu zapewnienia równomiernego dostępu gazu do

powierzchni. Prawdopodobnie ze względu na porowatość spiekane próbki wytrzymywały utlenianie w temperaturze 800°C znacznie lepiej niż lity Zr, ponieważ pustki mogły kompensować rozszerzalność objętościową materiału, co skutkowało mniejszymi naprężeniami wewnętrznymi. Należy wspomnieć, że współczynniki rozszerzalności objętościowej (współczynnik Pillinga-Bedwortha PBR) dla tlenków Nb, Mn i Cu wynoszą odpowiednio: 2,74, 1,77 i 1,72 [160]. Jednak współczynnik ten dla ZrO_2 wynosi 1,57 [160]. Można zauważyć, że w przypadku dodatków stopowych energia aktywacji w pierwszym etapie maleje wraz ze wzrostem PBR. Lita próbka Zr była jedyną, która całkowicie rozpadła się w temperaturze 800°C. Niska wartość PBR w połączeniu z wysoką plastycznością najprawdopodobniej odpowiada niskiemu przyrostowi masy dla próbki z dodatkiem Cu. Biorąc pod uwagę współczynnik PBR, próbka z dodatkiem Nb powinna mieć najgorszą odporność ze względu na najwyższy PBR dla Nb_2O_5 , co jednak nie ma miejsca. Najniższą odporność ma próbka z dodatkiem Mn. Prawdopodobnie wytrącenia Nb w temperaturach poniżej 700°C nie ulegają szybkiemu utlenianiu (nie dochodzi do rozerwania lub rozpadu warstwy tlenkowej), a zatem szybkiemu wzrostowi objętości Nb_2O_5 , co mogłoby dodatkowo zaburzyć strukturę próbki ze względu na wzrost objętości. Badania XRD wykazały obecność dwóch form krystalograficznych ZrO_2 dla tej próbki, co wskazuje na mechanizm powstawania pęknięć związany ze zmianą objętości podczas przemiany polimorficznej struktury tetragonalnej w jednoskośną ZrO_2 , różnica objętości dla tych struktur wynosi około 4%. W niniejszych badaniach dla stałego Zr wartość energii aktywacji procesu utleniania przed oderwaniem w powietrzu wynosi 123 kJ/mol, (tabela 6-3). Według J.L. Vandegrift i in. energia aktywacji procesu utleniania cyrkonu przed oderwaniem w powietrzu wynosi 107 kJ/mol [161].

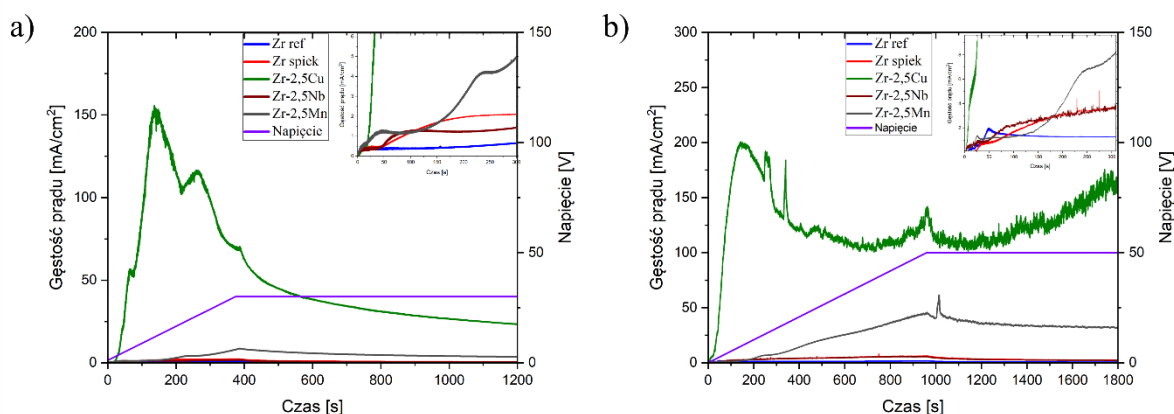
7. Badanie procesu utleniania elektrochemicznego spieków cyrkonowych

7.1. Anodowanie spieków cyrkonowych w 1 molowym roztworze kwasu ortofosforowego H_3PO_4

Anodowanie elektrochemiczne było wykonywane na programowalnym zasilaczu dc firmy AGILENT N5751A. Proces prowadzono w następujący sposób: napięcie narastało od zera do wartości zadanej z szybkością 0.1 V/s, następnie utrzymywano zadane napięcie przez 15 min. Jako elektrolit użyto 1,0 molowy roztwór kwasu ortofosforowego (H_3PO_4). Prąd był rejestrowany za pomocą multimetru RIGOL DM3051 z częstotliwością próbkowania 10 Hz.

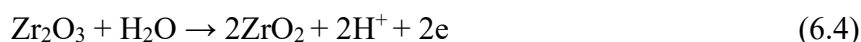
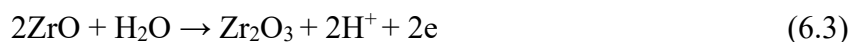
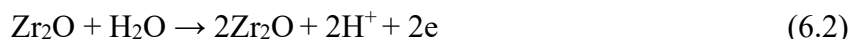
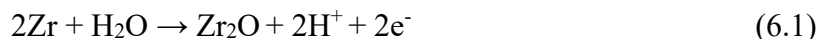
Proces anodowania przeprowadzono w ściśle kontrolowanych warunkach w celu uzyskania jednorodnej warstwy tlenkowej na powierzchni spieków cyrkonowych. Stopniowy wzrost napięcia z szybkością 0,1 V/s pozwolił na łagodne formowanie warstwy tlenkowej, minimalizując ryzyko uszkodzeń strukturalnych i zapewniając równomierny wzrost powłoki. Zastosowanie różnych wartości napięcia (40 V i 100 V) umożliwiło uzyskanie warstw o zróżnicowanej grubości i morfologii, co stanowi podstawę do analizy ich wpływu na właściwości tribologiczne materiału. Czas trwania procesu (15 minut) dobrano tak, aby zapewnić odpowiednią grubość i stabilność chemiczną warstwy tlenkowej. Użycie 1,0 molowego roztworu kwasu ortofosforowego jako elektrolitu sprzyjało powstawaniu gładkiej, zwartej i dobrze przylegającej warstwy anodowej. Rejestracja prądu z częstotliwością 10 Hz umożliwiła precyzyjne monitorowanie przebiegu procesu elektrochemicznego, co pozwala na dokładną analizę kinetyki tworzenia warstwy tlenkowej.

Na rysunkach 6-1 przedstawiono przebieg procesu anodowania spieków cyrkonowych przy zadanym napięciu 40 V i 100 V.

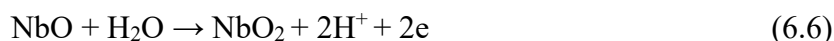
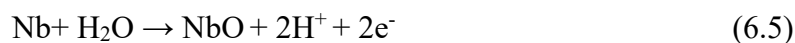


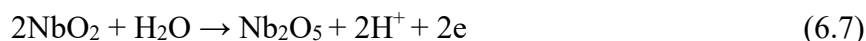
Rysunek 7-1 Gęstość prądu anodowania w zależności od czasu podczas anodowania z napięciem a) 40 v i b) 100 V w jedno molowym roztworze H_3PO_4 z szybkością narastania napięcia $u = 0,1 \text{ Vs}^{-1}$.

Wyniki elektrochemicznego anodowania spieków cyrkonowych w 1 molowym roztworze H_3PO_4 przy napięciach 40 V (rys. 6-1 a) i 100 V (rys. 6-1 b) przedstawiają złożoną zależność pomiędzy składem stopów a kinetyką utleniania i stabilnością warstw tlenkowych. Lity cyrkon (Zr ref – próbka referencyjna) charakteryzuje się niską, stabilną gęstością prądu po osiągnięciu napięcia granicznego, co wskazuje na skuteczną pasywację powierzchni poprzez tworzenie zwartej warstwy ZrO_2 (reakcje 6.1, 6.2, 6.3, 6.4), podobnie jak w przypadku spieku cyrkonowego Zr.



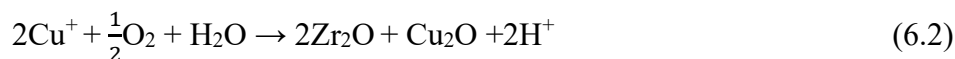
Dodatek 2,5% Nb znacząco poprawia właściwości anodowe: gęstość prądu jest niska i bardzo stabilna w całym zakresie anodowania, bez obecności istotnych fluktuacji nawet przy wyższym napięciu 100 V. Potwierdza to literaturowe doniesienia, zgodnie z którymi niob sprzyja tworzeniu warstwy tlenkowej Nb_2O_5 (reakcje 6.5, 6.6, 6.7) o zwiększonej gęstości i odporności chemicznej [162].





Próbka zawierająca 2,5% Cu wykazuje bardzo gwałtowny wzrost gęstości prądu już przy niskim napięciu, szczególnie widoczny przy 100 V, gdzie obserwuje się wyraźny pik prądowy przekraczający 250 mA/cm². Taki przebieg wskazuje na szybkie tworzenie się porowatych, niestabilnych warstw tlenkowych oraz intensywne reakcje rozpuszczania anodowego (reakcje 6.8, 6.9, 6.10, 6.11, 6.12), które można tłumaczyć obecnością mikroogniw galwanicznych pomiędzy Cu a Zr oraz słabą pasywacją miedzi w warunkach kwaśnych [163].

Etap 1 – powstawanie Cu₂O:



Etap 2 – powstawanie CuO:



Etap 3 – rozpuszczanie warstw CuO:



W przypadku dodatku Mn (2,5%) można zaobserwować początkowo umiarkowany wzrost gęstości prądu, lecz w miarę upływu czasu wartości te rosną, a charakterystyka I(t) wskazuje na stopniową destabilizację i zwiększoną porowatość warstwy. Zjawisko to może wynikać z nieciągłości i niższej odporności chemicznej warstw MnO₂ i Mn₅O₈ w warunkach anodowania, które z czasem stają się bardziej przepuszczalne dla jonów [164, 165]. Szczególnie w warunkach 100 V wzrost prądu w czasie może wskazywać na rozwój mikropęknięć i niestabilność utworzonych warstw tlenkowych.

7.2. Pomiar grubości warstw tlenkowych spieków cyrkonowych po anodowaniu

Pomiar grubości warstw tlenkowych jest istotnym elementem oceny skuteczności procesów anodowania, ponieważ wpływa bezpośrednio na właściwości ochronne, mechaniczne

i funkcjonalne utworzonych warstw. W literaturze technicznej i naukowej stosuje się szereg metod pozwalających na określenie tej wielkości, które można podzielić na bezpośrednie i pośrednie.

Do metod bezpośrednich zalicza się przede wszystkim:

- mikroskopię elektronową (SEM/TEM) – umożliwia bezpośredni pomiar grubości warstwy w przekroju próbki z bardzo wysoką rozdzielczością,
- profilometrię stykową i optyczną – pozwala na pomiar różnicy wysokości pomiędzy powierzchnią z tlenkiem a obszarem pozbawionym warstwy, np. po częściowym jej usunięciu,
- elipsometrię optyczną – precyzyjna, bezkontaktowa metoda oparta na analizie zmian polaryzacji światła odbitego od cienkiej warstwy; szczególnie użyteczna przy bardzo cienkich warstwach,
- spektroskopię w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR) i spektroskopię Ramana – mogą dostarczać pośrednich informacji o grubości warstw poprzez analizę intensywności sygnału,

Wśród metod pośrednich wyróżnia się:

- metodę faradajowską (prawo Faradaya) – opartą na wyliczeniu grubości warstwy z ilości ładunku przepływającego przez elektrodę w czasie anodowania, przy założeniu stechiometrii i gęstości tlenu,
- spektroskopię impedancyjną (EIS) – elektrochemiczną metodę pozwalającą na modelowanie parametrów warstwy, takich jak grubość czy rezystywność, na podstawie odpowiedzi układu na zmienne napięcie,
- metody wagowe – polegające na ważeniu próbki przed i po procesie (lub przed i po selektywnym usunięciu warstwy) w celu oszacowania przyrostu masy, a tym samym objętości i grubości warstwy.

W niniejszej pracy grubości warstw tlenkowych powstałych w procesie anodowania wyznaczono wykorzystując metodę faradajowską oraz metodę elipsometri optycznej

7.2.1. Wyznaczanie grubości warstw tlenkowych metodą elipsometri optycznej

Pomiary grubości warstw tlenkowych spieków cyrkonowych po anodowaniu w 1 molowym roztworze H_3PO_4 były wykonywane z wykorzystaniem elipsometru SENTECH SE400adv o zakresie pomiarowym przezroczystych warstw do $6\text{ }\mu\text{m}$ oraz słabo absorbujących do $2\text{ }\mu\text{m}$, wyposażonym w laser HeNe ($632,8\text{nm}$) umożliwiającym pomiar przy wielu kątach ($40^\circ\text{--}90^\circ$ co 5°). Kąt pomiaru wynosił 65° . Dla każdej próbki wykonano 5 pomiarów, z których wyciągnięto wartość średnią.

Tabela 7-1 Wyniki pomiarów grubości warstw tlenkowych spieków cyrkonowych elipsometrem przy wykorzystaniu modelu dwuwarstwowego przy anodowaniu w 1 molowym roztworze H_3PO_4 .

Anodowanie [V]	Zr ref	Zr spiek	Zr-2,5Cu	Zr,25Nb	Zr,25Mn
	h [nm]	h [nm]	h [nm]	h [nm]	h [nm]
20 V	72,694	84,116	81,332	89,467	90,271
40 V	100,71	108,12	105,47	112,24	121,09
100 V	237,21	264,27	-	282,19	352,43

W badaniach elipsometrycznych warstw tlenkowych powstałych na spiekach cyrkonowych anodowanych w 1 molowym roztworze H_3PO_4 zastosowano model dwuwarstwowy, oparty na parametrach optycznych (n i k) wyznaczonych eksperymentalnie dla roztworu $0,5\text{ M H}_3\text{PO}_4$ [166]. Wybór modelu dwuwarstwowego był konieczny ze względu na złożony charakter tlenków formujących się w obecności kwasu fosforowego. Wcześniejsze badania prowadzone przez Patrito i Macagno [166] wykazały, że obecność anionów fosforanowych w elektrolicie prowadzi do ich wchłonięcia w zewnętrznej warstwie tlenku, co skutkuje powstaniem warstwy o innej strukturze i właściwościach optycznych niż część wewnętrzna bliższa metalowi [166]. Taki układ nie może być opisany modelem jednowarstwowym, który zakłada jednorodność optyczną całego materiału. Dlatego zastosowanie modelu dwuwarstwowego pozwala na bardziej realistyczne odwzorowanie warunków rzeczywistych i rozróżnienie między warstwą zanieczyszczoną (anionami fosforanowymi), a czystym ZrO_2 . Uzyskane grubości warstw tlenkowych pokazują wyraźną zależność od składu chemicznego materiału — zarówno lity cyrkon (Zr ref – próbka referencyjna), jak i próbki spiekane z dodatkami różniły się grubością tlenków przy tych samych napięciach anodowania. Spośród badanych materiałów największą grubość tlenków uzyskano dla stopu Zr z dodatkiem manganu (Zr-2,5Mn), co może świadczyć

o zwiększonej podatności tego materiału na utlenianie w danych warunkach. Również obecność Nb czy Cu wpływała na wzrost grubości w porównaniu do litego Zr,.

Dla napięć 40 V i 100 V procesu anodowania grubości tlenków w większości przekraczały wartości oszacowane na podstawie współczynnika anodowania 2,7 nm/V (tabela 7-2, 7-3, szczególnie przy niskim napięciu, gdzie efekt powierzchniowy i wczesne etapy wzrostu mogły odgrywać istotną rolę. Największe grubości zarejestrowano dla stopu Zr–2,5Mn, który przy 100 V osiągnął 352,43 nm o 30% (tabela 7-4) więcej niż wartość modelowa – co wskazuje na istotny wpływ manganu na zwiększenie intensywności procesu utleniania, prawdopodobnie poprzez formowanie mieszanych tlenków lub zwiększenie przewodnictwa jonowego. Zbliżony efekt obserwowany był dla Nb, który również promuje wzrost stabilnych warstw tlenkowych. Z kolei próbka Zr SPS, mimo braku dodatków stopowych, wykazywała większą grubość warstw niż Zr ref, – próbka referencyjna (wytwarzana metoda topienia), co sugeruje wpływ mikrostruktury – np. większej porowatości lub aktywności powierzchni – wynikających z procesu spiekania. Porównanie z wartościami teoretycznymi ujawnia, że prosty model liniowy nie oddaje w pełni złożoności procesów anodowania, a czynniki takie jak skład chemiczny, morfologia powierzchni oraz obecność zanieczyszczeń mają kluczowe znaczenie dla kinetyki wzrostu warstwy tlenkowej.

Tabela 7-2 Zestawienie wyników pomiarów grubości warstw tlenkowych metodą elipsometrii z wynikami oszacowanymi na podstawie wartości współczynnika anodowania przy napięciu 20 V.

Materiał	Zmierzona grubość [nm]	Oszacowana [nm]	Różnica (%)
Zr ref	72,694	54,0	+34,6%
Zr spiek	84,116	54,0	+55,8%
Zr–2,5Cu	81,332	54,0	+50,6%
Zr–2,5Nb	89,467	54,0	+65,7%
Zr–2,5Mn	90,271	54,0	+67,2%

Tabela 7-3 Zestawienie wyników pomiarów grubości warstw tlenkowych metodą elipsometrii z wynikami oszacowanymi na podstawie wartości współczynnika anodowania przy napięciu 40 V.

Materiał	Zmierzona grubość [nm]	Oszacowana [nm]	Różnica (%)
Zr ref	100,71	108,0	−6,7%
Zr spiek	108,12	108,0	≈0,1%
Zr–2,5Cu	105,47	108,0	−2,3%
Zr–2,5Nb	112,24	108,0	+3,9%
Zr–2,5Mn	121,09	108,0	+12,1%

Tabela 7-4 Zestawienie wyników pomiarów grubości warstw tlenkowych metodą elipsometrii z wynikami oszacowanymi na podstawie wartości współczynnika anodowania przy napięciu 100 V.

Materiał	Zmierzona grubość [nm]	Oszacowana [nm]	Różnica (%)
Zr ref	237,21	270,0	−12,1%
Zr spiek	264,27	270,0	−2,1%
Zr–2,5Cu	—	270,0	—
Zr–2,5Nb	282,19	270,0	+4,5%
Zr–2,5Mn	352,43	270,0	+30,5%

7.2.2. Wyznaczanie grubości warstw tlenkowych z prawa Faradaya

Poniżej w tabeli 7-5 przedstawiono pomiary wartości ładunków prądowych dla spieków cyrkonowych przy zadanym napięciu 40 V i 100 V.

Tabela 7-5 Wartości ładunków prądowych dla spieków cyrkonowych przy anodowanych przy zadanym napięciu 40 V, i 100 V.

Materiał	Ładunek [Q/cm ²]	
	40V	100V
Zr ref	0,43	2,13
Zr spiek	1,36	6,97
Zr-2,5Cu	53,1	193,22
Zr-2,5Nb	1,62	6,63
Zr-2,5Mn	5,81	51,42

Na podstawie wartości ładunków elektrycznych (tabela 7-5) dla spieków cyrkonowych anodowanych przy różnych wartościach zadanego napięcia 40 V i 100 V wykorzystując prawo Faradaya (równanie 7.1) oszacowano teoretyczną grubość warstw tlenkowych powstałych na ich powierzchni w wyniku procesu anodowania elektrochemicznego (tabela 7-6).

$$m = \frac{Q \cdot M}{z \cdot F \cdot n \cdot A} \quad (7.1)$$

Gdzie:

M – masa molowa tlenku (dla ZrO₂ 123,22 g/mol)

Q – ładunek elektryczny [Q]

n – liczba neutronów biorących udział w reakcji wymiany (dla ZrO₂ o strukturze jednoskośnej = 4)

F – stała Faradaya 96485C/mol

A - powierzchnia robocza próbki 1,766 cm²

Tabela 7-6 Oszacowane wartości grubości warstw tlenkowych spieków cyrkonowych powstałych w procesie anodowania przy napięciu 40 V i 100 V.

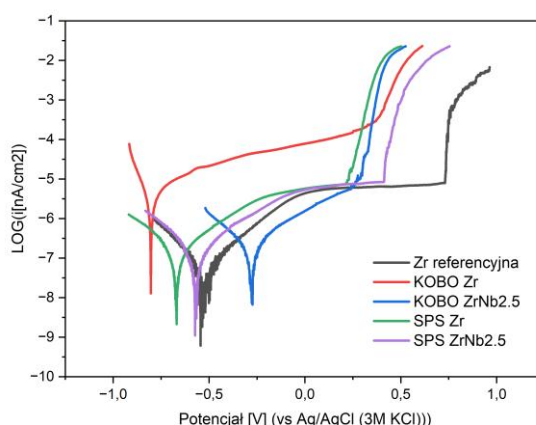
Materiał	Grubość warstw tlenkowych [μm]	
	40 V	100 V
Zr ref	0,23	1,17
Zr spiek	0,74	3,83
ZrCu	29,24	106,40
ZrNb	0,89	3,65
ZrMn	3,19	28,31

Wyniki anodowania cyrkonu i jego spieków w elektrolicie H_3PO_4 wykazują wyraźny wpływ dodatków stopowych na ilość zgromadzonego ładunku oraz grubość powstałych warstw tlenkowych. Czysty cyrkon (Zr ref) oraz spiek bez dodatków generują stosunkowo cienkie warstwy (0,23–3,83 μm), zgodne z danymi literaturowymi które wskazują na typowy zakres 1–5 μm przy napięciach rzędu 40–100 V [167]. Dodatek niobu (Zr-2,5Nb) skutkuje umiarkowanym wzrostem grubości (0,89–3,65 μm), co koreluje z doniesieniami o korzystnym wpływie Nb na właściwości elektrochemiczne i biogodność warstw ZrO_2 [168]. Próbką Zr-2,5Mn wykazuje silniejszy efekt wzrostu tlenków (3,19–28,31 μm), co może być związane z aktywnym udziałem Mn w procesie anodowego utleniania, podobnie jak obserwowano w badaniach nad anodowanymi stopami tytanu z manganem. Największe odchylenie od wartości typowych stwierdzono dla próbki Zr-2,5Cu, gdzie grubość warstwy osiągała aż 106,4 μm przy 100 V, co znacząco przekracza wartości znane z literatury dla klasycznej anodyzacji [169], sugerując powstawanie luźno związanej, porowatej warstwy lub udział procesów ubocznych, takich jak intensywna adsorpcja jonów fosforanowych lub formowanie tlenków mieszanych. Wyniki wskazują, że dodatki Nb i Mn sprzyjają kontrolowanemu wzrostowi tlenków o potencjalnie korzystnych właściwościach ochronnych, natomiast dodatek Cu prowadzi do niestandardowego, nadmiernego wzrostu warstwy, który może negatywnie wpływać na jej stabilność i funkcjonalność.

7.3. Badanie odporności korozyjnej spieków cyrkonowych metodą elektrochemiczną

Charakterystykę elektrochemiczną przeprowadzono w 3,5% roztworze NaCl. Powierzchnię aktywną próbek szlifowano na papierze ściernym o siatce 800 i czyszczono w myjce

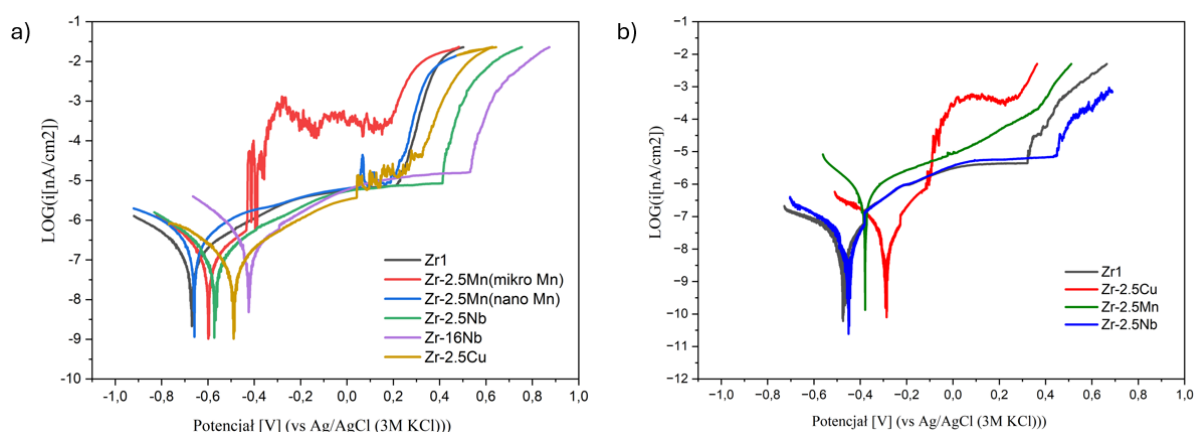
ultradźwiękowej przez 5 min. Następnie próbkę suszono w strumieniu zimnego powietrza. Zastosowano konwencjonalne trzelektrodowe naczynie elektrochemiczne z Ag/AgCl (3M KCl) jako elektrodą odniesienia i platynową blaszką jako przeciwelektrodą. Próbki zamocowano w uchwycie z PTFE. Pomiar polaryzacyjny przeprowadzono w zakresie potencjału od -0,25 V vs OCP do potencjału 1 V vs elektroda odniesienia lub do osiągnięcia gęstości prądu 20 mA/cm² (w zależności od tego, który warunek został spełniony jako pierwszy). Przed testem polaryzacji każdą próbkę kondycjonowano przez 1 h w roztworze, aby uzyskać potencjał obwodu otwartego. Wszystkie eksperymenty przeprowadzono w temperaturze pokojowej (22°C, pomieszczenie klimatyzowane). Prąd korozji określono na podstawie nachylenia krzywych Tafela. Wybrane potencjodynamiczne krzywe polaryzacji dla materiałów wyciskanych KOBO i wytworzonych metodą spiekania plazmowego iskrą SPS realizowanych w 3,5% roztworze NaCl, przedstawiono na rysunku 1 oraz 2. Wartości prądów oraz potencjałów opisujące zachowanie korozyjne próbek do których należą: potencjał spoczynkowy - E_{rest} , potencjał korozyjny - E_{corr} , potencjał przebicia - E_{br} , gęstość prądu korozyjnego - i_{corr} i gęstość prądu pasywacji - i_p przedstawiono w tabeli 1, 2, 3.



Rysunek 7-2 Potencjodynamiczne krzywe polaryzacji do badania korozji materiałów wytworzonych metodami SPS oraz KOBO w roztworze NaCl.

Tabela 7-7 Prądy i potencjały opisujące zachowanie korozyjne dla próbek KOBO.

Materiał	i_{corr} [nA/cm ²]	E_{corr} [mV]	i_p [nA/cm ²]	E_{rest} [mV]	E_{br} [mV]
Zr referencyjna	61 ± 25	-572 ± 46	4576 ± 427	-511 ± 78	745 ± 50
KOBO Zr	4104 ± 248	-792 ± 42	-	-731 ± 40	338 ± 17
KOBO Zr-2,5Nb	156 ± 27	-319 ± 19	-	-301 ± 29	279 ± 27
KOBO Zr- 16Nb	70 ± 32	-357 ± 40	-	-347 ± 24	293 ± 12



Rysunek 7-3 Potencjodynamiczne krzywe polaryzacji do badania korozji stopów SPS Zr-2,5Mn (mikro Mn i nano Mn), Zr-xNb, Zr-2,5Cu w a). nieodtlenionym 3,5% roztworze NaCl, b)/ w odtlenionym 3,5% roztworze NaCl.

Tabela 7-8 Prądy i potencjały opisujące zachowanie korozyjne spieków cyrkonowych otrzymanych metodą SPS w nieodtlenionym roztworze NaCl.

Materiał	i_{corr} [nA/cm ²]	E_{corr} [mV]	i_p [nA/cm ²]	E_{rest} [mV]	E_{br} [mV]
Zr1	130 ± 12	-670 ± 41	-	-919 ± 25	214 ± 60
ZrMn2,5 nikro	79 ± 54	-591 ± 32	-	-821 ± 42	-435 ± 25
ZrMn2,5 nano	281 ± 66	-656 ± 28	-	-920 ± 76	42 ± 23
ZrNb2,5	62 ± 31	-650 ± 40	-	-832 ± 55	413 ± 25
ZrNb16	30 ± 16	-451 ± 52	-	-665 ± 41	532 ± 25
ZrCu2,5	12 ± 33	-303 ± 67	-	-768 ± 33	41 ± 18

Tabela 7-9 Prądy i potencjały opisujące zachowanie korozyjne spieków cyrkonowych otrzymanych metodą SPS w odtlenionym roztworze NaCl.

Materiał	i_{corr} [nA/cm ²]	E_{corr} [mV]	i_p [nA/cm ²]	E_{rest} [mV]	E_{br} [mV]
Zr1	60 ± 17	-495 ± 29	5688 ± 25	-727 ± 53	319 ± 25
Zr-2,5Cu	84 ± 9	-504 ± 17	-	-510 ± 11	285 ± 19
Zr-2,5Mn	562 ± 26	-521 ± 42	-	-561 ± 24	368 ± 44
Zr-2,5Nb	68 ± 12	-321 ± 33	6165 ± 52	-703 ± 41	447 ± 13

Najmniejszą odporność na korozję spośród wszystkich badanych materiałów wykazuje próbka cyrkonu wyciskana metodą KOBO (Zr-KOBO), dla której gęstość prądu korozyjnego (i_{corr}) wynosi 4104 nA/cm^2 (tabela 7-7). Niska odporność korozyjna tej próbki wynika z jej najniższej gęstości (gęstość względna 97,89%), co skutkuje większą porowatością i zwiększoną powierzchnią właściwą, sprzyjającą intensywniejszej wymianie jonowej między materiałem a środowiskiem korozyjnym. W potencjodynamicznych krzywych polaryzacji dla materiałów wytwarzanych metodą KOBO nie zaobserwowano typowego plateau w stanie pasywnym, co sugeruje brak stabilnej warstwy pasywnej, w przeciwieństwie do próbki referencyjnej z litego cyrkonu oraz próbki Zr-2,5Nb wytworzonej metodą SPS, w których obecność plateau potwierdza skuteczny mechanizm pasywacji. Podobne zjawisko opisano w literaturze dla spiekanych metodą SPS proszków tytanu, co może wynikać z podobieństw chemicznych między cyrkonem a tytanem, zwłaszcza w kontekście tworzenia warstw tlenkowych [170].

Dodatek niobu (Nb) wyraźnie poprawił odporność korozyjną spieków cyrkonowych – i_{corr} dla spiekane proszku Zr-2,5Nb-SPS wyniosła 63 nA/cm^2 , co jest wartością niemal identyczną jak dla próbki referencyjnej z litego cyrkonu, natomiast i_{corr} dla wyciskanego Zr-2,5Nb-KOBO był ponad dwukrotnie wyższy, co sugeruje, że struktura uzyskana metodą KOBO sprzyja powstawaniu mikrodefektów, które osłabiają zdolność do pasywacji. Poprawa odporności korozyjnej w obecności niobu wynika z formowania stabilnej warstwy Nb_2O_5 na powierzchni, co ogranicza wymianę elektronów między stopem a otoczeniem – zjawisko to zostało dobrze udokumentowane w literaturze dla stopów na bazie tytanu i cyrkonu [171].

Z kolei dodatek miedzi (Cu) wpłynął na poprawę odporności korozyjnej próbek wytwarzanych metodą SPS. W próbce Zr-2,5Cu-SPS uzyskano niski prąd korozyjny $i_{corr} = 12 \text{ nA/cm}^2$, co sugeruje skuteczną pasywację, ale relatywnie niski potencjał przebicia $E_{br} = 41 \text{ mV}$ wskazuje na podatność na lokalne uszkodzenia w warunkach intensywnej korozji wżerowej – efekt ten może wynikać z mechanizmu formowania tlenków Cu_2O o ograniczonej stabilności w środowisku chlorkowym. Literatura potwierdza, że w stopach miedzi z tytanem oraz cyrkonem powstawanie Cu_2O i CuO na powierzchni sprzyja ograniczeniu szybkości procesu korozji ogólnej, jednak jednocześnie zwiększa lokalną aktywność elektrochemiczną, prowadząc do inicjacji korozji wżerowej [172].

W przypadku manganu (Mn) zaobserwowano negatywny wpływ na odporność korozyjną. Dla próbki Zr-2,5Mn SPS i_{corr} wyniosła 281 nA/cm^2 , co jest wartością znacznie wyższą niż

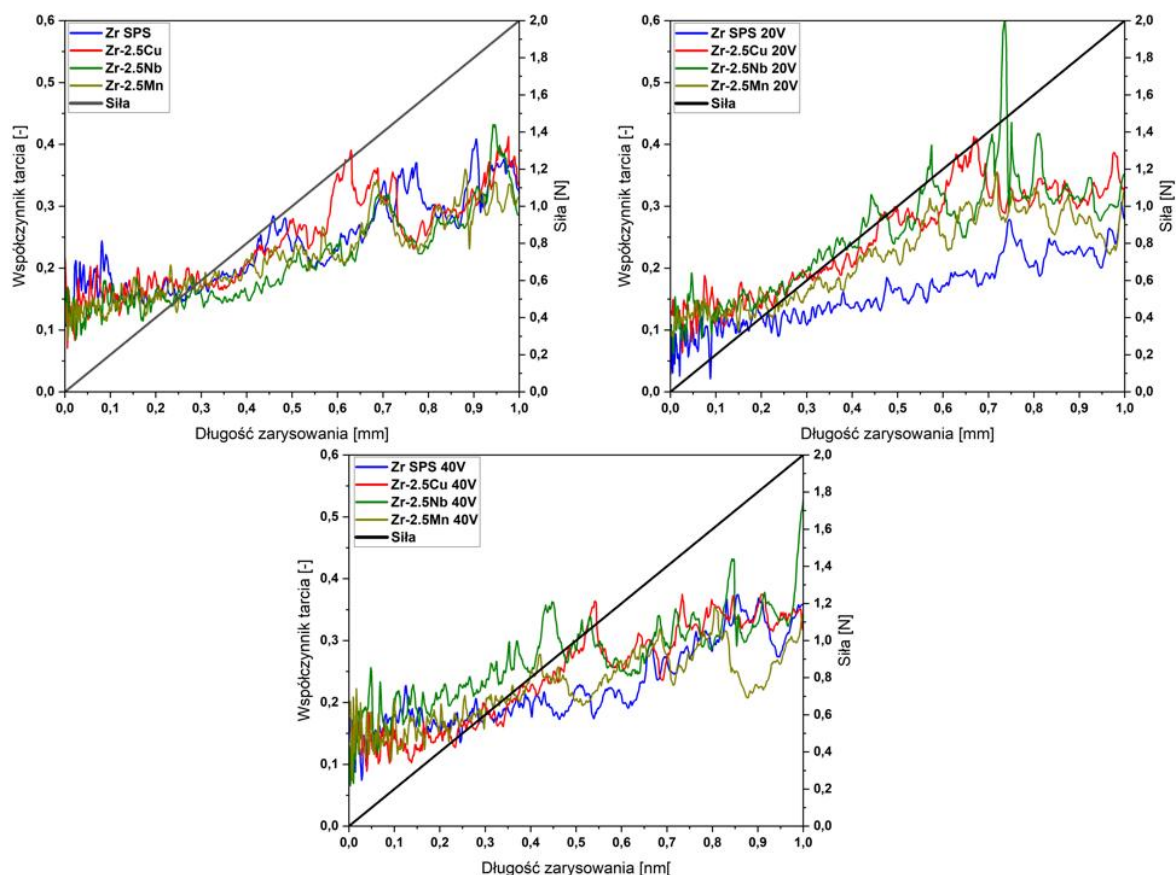
dla stopów z niobem czy miedzią, a potencjał przebicia ($E_{br} = 42 \text{ mV}$) potwierdza słabą stabilność warstwy ochronnej. W literaturze wskazano się, że mangan w stopach cyrkonu może sprzyjać heterogenicznej strukturze mikrokryształicznej, co prowadzi do lokalnej aktywności elektrochemicznej i przyspieszonego mechanizmu korozji galwanicznej – podobne zjawisko opisano w przypadku stopów stali manganowych, gdzie obecność Mn sprzyjała powstawaniu anodowo-katodowych ogniw lokalnych [173, 174].

Porównując wartości potencjału przebicia (E_{br}) dla wszystkich badanych próbek, materiały wytwarzane metodą KOBO i SPS mają zbliżone wartości E_{br} , jednak są one wyraźnie niższe niż dla litego cyrkonu, co ogranicza potencjalne zastosowanie tych stopów w środowiskach o potencjale korozyjnym poniżej 250 mV względem elektrody Ag/AgCl. Wyniki wskazują, że metoda SPS sprzyja tworzeniu bardziej jednorodnej struktury i stabilnej warstwy pasywnej, szczególnie w przypadku dodatków niobu i miedzi, natomiast struktura uzyskana metodą KOBO, charakteryzująca się większą porowatością, jest bardziej podatna na lokalne uszkodzenia korozyjne.

7.4. Badanie odporności na zarysowanie metodą Scratch Test spieków cyrkonowych

Testy zarysowania przeprowadzono przy użyciu sferostożkowej końcówki diamentowej o promieniu 50 μm , stosując stopniowo zwiększające się obciążenie do 2000 mN na całkowitej długości zarysowania 1000 μm przy prędkości skanowania 10 $\mu\text{m/s}$. Dla każdej próbki przeprowadzono pięć powtórzeń testów w odstępach 200 μm . Do pomiarów użyto nanoindentora ZHN (Asmec GmbH).

Poniżej na rysunku 7-4 przedstawiono wykresy opisujące zachowanie się spieków cyrkonowych nie anodowanych, po anodowaniu przy napięciu 20 V oraz 40 V w zakresie nano zarysowań.



Rysunek 7-4 Krzywe nano-zarysowań w badaniach tribologicznych powierzchni spieków cyrkonowych (siła normalna oraz współczynnik tarcia).

Wyniki testu zarysowania (Scratch Test) spieków cyrkonowych, przedstawione dla materiałów przed i po anodowaniu w kwasie ortofosforowym, wskazują na istotne zmiany w zachowaniu tribologicznym badanych próbek w wyniku modyfikacji powierzchni. Przed anodowaniem wszystkie próbki charakteryzują się typowym wzrostem współczynnika tarcia i siły wraz z długością zarysowania. Najniższe wartości tarcia odnotowano dla Zr-2.5Nb, co może być efektem korzystnego wpływu Nb na twardość i stabilność struktury. Jednakże po anodowaniu przy 20V obserwuje się wyraźny spadek współczynnika tarcia dla większości próbek, szczególnie dla Zr-2.5Cu, co sugeruje powstanie cienkiej, zwartej warstwy tlenku cyrkonu (ZrO_2), zmniejszającej kontakt adhezyjny między materiałem a końcówką testującą. Efekt ten jest jeszcze bardziej zauważalny przy anodowaniu 40V, gdzie poziomy tarcia są najniższe, a przebieg siły bardziej stabilny, zwłaszcza dla Zr-2.5Cu i Zr-2.5Mn. Jest to zgodne z wynikami Liao [175], który wykazał, że ZrO_2 w porównaniu do innych ceramiek wykazuje lepsze właściwości przeciwzuzyciowe i niższy współczynnik tarcia. Dodatkowo, Mathew [176] pokazał, że powłoka ZrO_2 poprawia odporność na ścieranie, co można przełożyć na efekt

anodowanej warstwy w prezentowanych badaniach. Szczególnie istotne są wyniki badań Durdu [177], według których anodowanie w elektrolicie H_3PO_4 prowadzi do powstania porowatych struktur ZrO_2 (w tym nanotub), które mogą działać jako rezerwuary dla smarowania i mechanicznie tłumić tarcie. Obecność tych struktur może tłumaczyć niższe wartości tarcia i bardziej stabilne przebiegi siły. Niemniej jednak, dla niektórych próbek (np. Zr-2.5Nb przy 40V), obserwowane są lokalne piki siły, które mogą świadczyć o kruchości warstwy tlenkowej lub jej niejednorodnej strukturze, co prowadzi do mikropęknięć lub łuszczenia się fragmentów warstwy ochronnej. Tego typu zachowanie może być wynikiem zbyt grubych warstw anodowanych przy wyższych napięciach lub obecności naprężeń własnych w warstwie wierzchniej. Podsumowując, anodowanie w kwasie ortofosforowym skutecznie poprawia właściwości tribologiczne spieków cyrkonowych, a optymalizacja parametrów procesu (szczególnie napięcia) może prowadzić do dalszej redukcji tarcia i zwiększenia trwałości elementów ceramicznych.

Podsumowanie

W ramach badań opisanych w niniejszej pracy dokonano szczegółowej analizy właściwości mechanicznych, mikrostrukturalnych, odporności na utlenianie termiczne, elektrochemiczne, odporności korozyjnej oraz odporności na zużycie tribologiczne spieków cyrkonowych z dodatkiem 2,5% mas. Cu, Nb i Mn, otrzymanych metodą SPS oraz KOBO. Dyfrakcja rentgenowska (XRD) potwierdziła obecność faz α -Zr i ZrH_2 we wszystkich próbkach oraz dodatkowych faz takich jak $ZrCu_2$ i $Cu_{10}Zr_7$ (Zr-2,5Cu) oraz $ZrMn_2$ i ZrO_2 (Zr-2,5Mn) w zależności od rodzaju stopu. Obserwacje SEM ujawniły jednorodną, drobnoziarnistą mikrostrukturę w spiekach SPS i większą porowatość oraz heterogeniczność w próbkach KOBO. Gęstość spieków SPS przekraczała 95% wartości teoretycznej, przy czym najwyższą osiągnął Zr-2,5Nb (99,3%).

Najwyższą wartość twardości uzyskano dla Zr-2,5Nb (HV2 332), co korespondowało z jego najwyższym modułem Younga (118 GPa). Spieki Zr-2,5Cu i Zr-2,5Mn wykazywały odpowiednio twardości HV2 275 i HV2 295. Próby rozciągania w temperaturach 300°C–700°C wykazały, że Zr-2,5Nb i Zr-2,5Cu zachowały ciągliwość i integralność strukturalną do 700°C, natomiast Zr-2,5Mn ulegał zniszczeniu w wyższych temperaturach z powodu kruchości i utleniania powierzchni.

Właściwości mechaniczne (na przykład wytrzymałość i odkształcenie) spieków cyrkonowych zwłaszcza w temperaturach pokojowych można poprawić drogą obróbek cieplnych, co jednak wymaga szczegółowych dalszych badań.

W badaniach utleniania termicznego w zakresie 300°C–800°C zaobserwowano wyraźne różnice w przyroście masy. Zr-2,5Nb charakteryzował się najniższym przyrostem (1,82% po 10 h w 700°C) oraz zwartą i przylegającą warstwą tlenkową. Dla Zr-2,5Mn przyrost wyniósł aż 4,67%, a warstwa tlenkowa była gruba (23,5 μ m), lecz popękana. Zr-2,5Cu wykazywał przyrost 2,95%. Czysty Zr osiągnął 3,51% i 17,2 μ m grubości. Obliczona energia aktywacji procesu utleniania wynosiła 123 kJ/mol dla Zr, 122 kJ/mol dla Zr-2,5Nb, 119 kJ/mol dla Zr-2,5Cu i 115 kJ/mol dla Zr-2,5Mn, co świadczy o wysokiej reaktywności tego ostatniego.

W procesie anodowania elektrochemicznego w 1 M H_3PO_4 przy napięciach 40–100 V uzyskano warstwy tlenku ZrO_2 , których grubość rosła wraz z napięciem. Przy 100 V grubości warstw wynosiły: Zr-2,5Mn – 352,4 nm, Zr-2,5Cu – 338,9 nm, czysty Zr – 297,6 nm, Zr-2,5Nb – 291,7 nm. Największe przepływy ładunku stwierdzono dla Zr-2,5Mn i Zr-2,5Cu, co

korelowało z intensywnością anodowania. Warstwy tlenkowe były jednorodne, porowate, dobrze przylegające, bez spękań.

Badania odporności korozyjnej metodą elektrochemiczną w 3,5% roztworze NaCl wykazały najwyższą odporność dla Zr–2,5Nb, który uzyskał najwyższy potencjał korozyjny (E_{corr}) i najniższy prąd korozyjny (I_{corr}). Zr–2,5Cu wykazywał umiarkowaną odporność, natomiast Zr–2,5Mn – najslabszą, ze względu na najniższy potencjał i największy prąd korozyjny. Próbkę KOB0 niezależnie od składu wykazywały niższą odporność na korozję niż SPS, co przypisano większej porowatości i mniejszej jednorodności warstw pasywnych.

W testach tribologicznych Scratch Test określono odporność powierzchni na zarysowanie oraz wyznaczono współczynnik tarcia. Po anodowaniu wszystkie próbki wykazywały znaczne obniżenie współczynnika tarcia. Najniższy współczynnik tarcia po anodowaniu osiągnął Zr–2,5Cu (0,18), co przypisano obecności zwartej i dobrze przylegającej warstwy tlenku ZrO_2 o dobrych właściwościach smarnych. Zr–2,5Mn także wykazał niski współczynnik tarcia (0,21), natomiast Zr–2,5Nb osiągnął wartość 0,27. Warstwy tlenkowe zwiększyły odporność powierzchni na penetrację wgłębną i poprawiły charakterystykę śladów zarysowań. Badania korozji elektrochemicznej wskazują, że potencjalne zastosowanie badanych spieków cyrkonowych wymaga dokładnej analizy zachowania się konkretnych składów chemicznych w określonych środowiskach. Teza pracy: „Możliwe jest otrzymanie spieków na osnowie Zr o dobrej odporności na utlenianie wysokotemperaturowe lub korozję” została potwierdzona, jednak po spełnieniu powyższej analizy. Odporność korozyjna poszczególnych spieków cyrkonowych zależy od medium korozyjnego.

Cele naukowe i użytkowe zostały zrealizowane. Otrzymano gęste spieki na osnowie, cyrkonu Zr–Cu, Zr–Nb, Zr–Mn. Określono dla nich wysokotemperaturowy proces utleniania oraz odporność korozyjną w kwasie solnym i soli fizjologicznej. Badania te przeprowadzono dla spieków bez i z powłokami ZrO_2 .

Wnioski

1. Materiały na osnowie cyrkonu otrzymane metodą spiekania iskrą elektryczną mają duże gęstości względne (około 99%) i wykazują bardziej złożony skład fazowy w stosunku do składów określonych na podstawie układów równowag fazowych.
2. Dodatki niobu oraz miedzi mają pozytywny wpływ na poprawę własności mechanicznych cyrkonu w temperaturach do 700 °C.
3. Badania odporności na korozję wykazały pozytywny wpływ niobu oraz manganu na wartości prądów korozyjnych i potencjałów opisujących zachowanie korozyjne materiałów. Jednak potencjał przebicia dla Zr-2,5Mn jest niski. Największą odpornością korozyjną charakteryzują się spieki z 2,5% masy i 16% masy niobu, napięcie przebicia dla tych materiałów wynosi odpowiednio 413 mV i 532 mV.
4. Dodatek miedzi powoduje powstanie na powierzchni materiału podczas procesu utleniania silnej, zwartej, niezdefektowanej warstewki ochronnej, która znacznie zwiększa odporność termiczną cyrkonu. Pomimo stosunkowo niskiej wartości energii aktywacji wynoszącej 67 kJ/mol, materiał w postaci spieku cyrkonowego z 2.5% dodatkiem miedzi wykazywał najwyższą odporność na utlenianie w powietrzu.
5. Wyniki badań XRD dla spiekanych Zr, Zr-2.5Cu, Zr-2.5Nb potwierdzają obecność azotku cyrkonu Zr_3N_4 w warstwach spieków utlenianych w powietrzu, co pozwala stwierdzić, że azotki biorą udział w powstawaniu pęknięć w warstwie utlenionej.
6. Spieki z dodatkiem miedzi oraz niobu mają moduł Younga zbliżony wartości tytanu równej 110 GPa co oznacza, że materiały te są dobrze dopasowane do właściwości kości i mogą stanowić materiały przeznaczone do produkcji implantów i przyrządów ortopedycznych.
7. Dodatki stopowe, takie jak miedź (Cu) i mangan (Mn), wykazały pozytywny wpływ na poprawę trwałości warstw tlenkowych, stabilizując ich strukturę i zmniejszając podatność na uszkodzenia mechaniczne. Przeprowadzone badania sugerują, że zastosowanie odpowiednich dodatków może znacząco poprawić właściwości

tribologiczne materiałów anodowanych, szczególnie w wymagających warunkach eksploatacyjnych.

Bibliografia

- [1]. J. Berzelius, Poggend. Ann. 4, p. 121, 1825.
- [2]. L. Troost, Comptes Rendus. 61, p. 109-113, 1865.
- [3]. D. Lely, L. Hamburger, Herstellung der Elemente Thorium, Uran, Zirkon und Titan, Zeitschrift für Anorg. Chemie, 87 (1), p. 209–228, 1914.
- [4]. A.E. van Arkel, J.H. de Boer, Z. Anorg. Allg. Chem. 148, p. 345–350, 1925.
- [5]. J.H. De Boer, J.D. Fast, Z. Anorg. Allg. Chem. 153 (18), 1926.
- [6]. N. Stojilovic, E.T. Bender, R.D. Ramsier, Prog.Surf.Sci. 78, p. 101, 2005.
- [7]. A.K. Shikov, A.D. Nikulin, A.V. Nikulina, et al., Current state and development prospects for zirconium, its alloys, and articles, Phys.Chem.Mater. Treat. 6, p. 5–14, 2001.
- [8]. Xiao, A. van Sandwijk, Y. Yang, V. Laging, Molten Salt Chemistry and Technology, Hoboken, John Wiley & Sons, 2014.
- [9]. B. Mason: Principles of Geochemistry, 3rd ed., Wiley & Sons, New York, p. 45 1966.
- [10]. H. Li, H. Nersisyan, K. Park, S. Park, J. M. Lee, J. H. Lee, Nuclear-grade zirconium prepared by combining combustion synthesis with molten-salt electrorefining technique, J. Nucl. Mater. 413 (2), p. 107–113, 2011, DOI: 10.1016/j.jnucmat.2011.04.008.
- [11]. L. Jaworska, J. Cyboron, S. Cygan, A. Zwolinski, B. Onderka, T. Skrzekut, Zirconium phase transformation under static high pressure and ω -Zr phase stability at high temperatures, Mater. 12 (14), 2019, DOI: 10.3390/ma12142244.
- [12]. M. Sanati, A. Saxena, T. Lookman, R. Albers, Landau free energy for a bcc-hcp reconstructive phase transformation, Phys. Rev. B - Condens. Matter Phys. 63 (22), p. 2241141–2241147, 2001, DOI: 10.1103/PhysRevB.63.224114.
- [13]. O. Botstein, A. Rabinkin, M. Talianker, Scr. Metall. 15, p. 151–155, 1981.
- [14]. S.K. Sikka, Y.K. Vohra, R. Chidambaram, Omega phase in materials. Prog. Mater. Sci. 27, p. 245–310, 1982, DOI: 10.1016/0079-6425(82)90002-0.
- [15]. D.W. Brown, J.D. Almer, L. Balogh, E.K. Cerreta, B. Clausen, J.P. Escobedo-Diaz, T.A. Sisneros, Stability of the two-phase (α/ω) microstructure of shocked zirconium. Acta Mater. 67, p. 383–394, 2014, DOI: 10.1016/j.actamat.2013.12.002.

- [16]. X. Yu, R. Zhang, D. Weldon, High Pressure Phase-Transformation Induced Texture Evolution and Strengthening in Zirconium Metal: Experiment and Modeling, *Sci. Rep.*, 2015, DOI: 10.1038/srep12552.
- [17]. M. Sanati, A. Saxena, T. Lookman, R.C. Albers, Landau free energy for a bcc-hcp reconstructive phase transformation. *Phys. Rev.* 63, p. 224114, 2001, DOI: 10.1103/PhysRevB.63.224114.
- [18]. Hu, C.E. Zeng, Z.Y. Zhang, L. Chen, X.R. Cai, L.C. Density functional study of the phase diagram and thermodynamic properties of Zr. *Comput. Mater. Sci.* 50, p. 835–840, 2011, DOI: 10.1016/j.commatsci.2010.10.017.
- [19]. S.G. Song, G.T. Gray, Microscopic and crystallographic aspects of retained omega phase in shock-loaded zirconium and its formation mechanism. *Philos. Mag. A Phys. Condens. Matter Struct. Defects Mech. Prop.* 71, p. 275–290, 1995, DOI: 10.1080/01418619508244356.
- [20]. R.H. Nielsen, J.H. Schlewitz, H. Nielsen *Zirconium and Zirconium Compounds*, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 2013, DOI: 10.1002/0471238961.26091803.a01.pub3.
- [21]. T.L. Yau in C.S. Young, J.C. Durham (eds): *Industrial Applications of Titanium and Zirconium: Fourth Conference STP 917*. American Society for Testing and Materials. Philadelphia, p. 57–68, 1986.
- [22]. T.L. Yau, R.T. Webster in: *Metals Handbook*, 9th ed., vol. 13, Corrosion, ASM International, Metals Park, Ohio, p. 707–721, 1987.
- [23]. A.E. van Arkel, J.H. de boer, *Z. Amorg. Allg. Chem.* 148, p. 345-350, 1925.
- [24]. W.J. Kroll, *J. Frankl. Inst.* 260, p. 169-192, 1925.
- [25]. J.C. Haygath, R.A. Graham TNS Annual Meeting, San diego, CA, 1999.
- [26]. R.J.H. Clark, D.C. Bradley, P.C. Thornton, *The Chemistry of Titanium, Zirconium*, 2018.
- [27]. G.W. Doyle. US Patent No. 2 942 969, 1960.
- [28]. W.W. Danhan, R.D. Toomey. *J. Met.* 11, p. 438-440, 1975.
- [29]. www.globalsino.com/EM/.
- [30]. A.N. Zelikman, OLE. Krein, G.V. Samsonow, *Metallurgy of Rare metals*, Translated from Russian, Chapter V, Zirconium, 1964.
- [31]. R. Nielsen, G. Wilfing, *Zirconium and Zirconium Compounds*, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2010, DOI:10.1002/14356007.a28_543.pub2.
- [32]. Z. Xu, Y. Wu, J. Zhang, *Trans Nonferrous Met. Soc. China* 20, p. 1527-1533, 2010.

- [33]. L.V. Vinarow. Russ. Chem. Rev. 36, p. 522-536, 1967.
- [34]. L. Zhang, Rare Met. 23, p. 26-29, 2004.
- [35]. O.D. Frampton, J.Feldman, in: E.S. Parry (Ed.), Progress in Separation and Purification, Interscience, New York, 1968, DOI: 10.1002/9781119027973.ch53.
- [36]. M. Takahashi, H. Miyazaki, Y. Katoh, New Solvent Extraction Process for Zirconium and Hafnium., ASTM Spec. Tech. Publ., p. 45–56, 1984, DOI: 10.1520/STP34460S.
- [37]. S. Katsuta, H. Yanagihara, Extraction of zirconium(IV) and hafnium(IV) with acetylacetone in the presence of 3,5-dichlorophenol: Remarkable hydrogen-bond acceptor ability of tetrakis(acetylacetonato) chelates, Solvent Extr. Ion Exch. 15 (4), p. 577–589, 1997, DOI: 10.1080/07366299708934495.
- [38]. B. Reddy, J. Kumar, K. Raja, A. Reddy, Solvent extraction of Hf(IV) from acidic chloride solutions using Cyanex 302, Miner. Eng. 17 (7–8), p. 939–942, 2004, DOI: 10.1016/j.mineng.2004.04.004.
- [39]. B. Reddy, J. Kumar, A. Reddy, Solvent extraction of tetravalent hafnium from acidic chloride solutions using 2-ethyl hexyl phosphonic acid mono-2-ethyl hexyl ester (PC-88A), Miner. Eng., 17 (4), p. 553–556, 2004, DOI: 10.1016/j.mineng.2004.01.006.
- [40]. B. Reddy, J. Kumar, Studies on liquid-liquid extraction of tetravalent hafnium from weakly hydrochloric acid solutions by LIX 84-IC, Sep. Purif. Technol. 42 (2), p. 169–174, 2005, DOI: 10.1016/j.seppur.2004.07.010.
- [41]. X.J Yang, C. Pin, A.G. Fane, Separation of Hafnium from Zirconium by Extraction Chromatography with Liquid Anionic Exchangers, J. Chromatogr. Sci. 37, p. 171-179, 1999, DOI: 10.1093/chromsci/37.5.171.
- [42]. A. N. Zelikman, O. E. Krein, and G. V. Samsonov, Metallurgy of rare metals, 2nd ed. 2018.
- [43]. S.N. Flengas, J.E. Dutrizac, A new process for the separation of hafnium from zirconium, Metall. Trans. B 8B, p. 377-385, 1997, DOI: 10.1007/BF02696924.
- [44]. R. Nielsen, Zirconium and Zirconium Compounds, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, United States, 2005, DOI: 10.1002/14356007.a28_543.
- [45]. L. Xu, Y. Xiao, A. Van Sandwijk, Separation of Zirconium and Hafnium: A Review, J. Nucl. Mat., 2015, DOI: 10.1016/j.jnucmat.2015.07.010.
- [46]. L. Poriel, A. Favre-Réguillon, S. Pellet-Rostaing, M. Lemaire, Zirconium and Hafnium Separation, Part 1. Liquid/Liquid Extraction in Hydrochloric Acid Aqueous Solution with Aliquat 336, Separation Science and Technology Vol. 41(9), P. 1927-1940, 2006, DOI: 10.1080/01496390600725802.

- [47]. I. E. Newnham, Process for removal of hafnium from zirconium-containing material, US Patent No. 2 791 485, 1957.
- [48]. I. E. Newnham, Method of Purifying Zirconium Tetrahalide, US Patent 2916350, 1959.
- [49]. L. Berl, Process for the separation of zirconium and hafnium values, US Patent No. 3 012 850, 1961.
- [50]. H. Chandler, Method of separating hafnium from zirconium, US Patent No. 3 276 862 1966.
- [51]. J. Megy, Method of separating hafnium from zirconium, US Patent No. 4 072 506, 1978.
- [52]. Y. Xiao, A. V. Sandwijk, EU Patent No. 20090160442, 2009.
- [53]. R. P. Tangri, D. K. Bose,* and C. K. Gupta, Vapor Pressure of $ZrCl_4$ and $HfCl_4$ over Melt Systems $KCl + AlCl_3$ (1:1.04 mol) + $ZrCl_4$ and $KCl + AlCl_3$ (1:1.04 mol) + $HfCl_4$, J. Chem. Eng., 40, 823-827, 1995, DOI: 10.1021/jc00020a019.
- [54]. R. Skaggs, D. Rogers, D. Hunter, Review of Anhydrous Zirconium-Hafnium Separation Techniques., Inf. Circ. - United States, Bur. Mines, 1984.
- [55]. W. K. Plucknett, Progress report in physical and inorganic chemistry. Group II, III and IV, ISC-51, 1949.
- [56]. L. Jacque, P. Dumez, Continuous Fractional Sublimation Without Reflux and its use in the Separation of Zirconium and Hafnium,” Chim. Ind. Genie Chem., p. 377–385, 1967.
- [57]. L. Q. Minh, Y. M. Jung, G. M. Kim, Moonyong Lee, Measurement of Bubble Point Pressures of Zirconium and Hafnium Tetrachloride Mixture for Zirconium Tetrachloride Purification Process, Journal of Chemical Engineering and Applications, 2012, DOI: 10.7763/IJCEA.2012.V3.235.
- [58]. M. Bromberg, Purification of zirconium tetrachlorides by fractional distillation, US Patent No. 2 852 446, 1958.
- [59]. Y. Rusakov, A. S. Buynovskiy, V. L. Sofronov, L. D. Ageeva, Separation of Zirconium and Hafnium Fluorides by the Sublimation–Sorption Method, Metallurgy of Rare and Noble Metals, Vol. 57, p. 412-418, 2015 DOI: 10.3103/S106782121605014X.
- [60]. T. Mikuszewski, Cu-Ni-Si-Cr-Zr cast alloy : manufacturing, structure and application, Rudy i Metale Nieżelazne, p. 333-338, 2006.
- [61]. S. Naboychenko and N. A. Yefimov, Handbook of Non-Ferrous Metal Powders. 2009.
- [62]. W. Schulenburg, “Zirconium [Production, Properties, and Alloys],” FIAT Rev. Ger. Sci. 1939-1946, 1948.

- [63]. H. Bissett, I. J. Van Der Walt, J. L. Havenga, and J. T. Nel, "Titanium and zirconium metal powder spheroidization by thermal plasma processes," *J. South. African Inst. Min. Metall.*, vol. 115, no. 10, pp. 937–942, 2015, DOI: 10.17159/2411-9717/2015/v115n10a6.
- [64]. A. N. Zelikman, O. E. Krein, and G. V. Samsonov, *Metallurgy of rare metals*, 2nd ed. 2018.
- [65]. A. Popovich, V. Sufiiarov, *Metal Powder Additive Manufacturing*, IntechOpen, 2016, DOI: 10.5772/63337.
- [66]. R. R. Kayumov, A. I. Kuputdinova, A. F. Gaisin, Electrolyte-plasma production of metal powders for additive manufacturing, *Metal Science and Heat Treatment*, Vol. 66, Nos.1–2, 2024, DOI: 10.1007/s11041-024-01014-4.
- [67]. I. Głazowska, F. Romankiewicz, *Modyfikacja brązu spiżowego*, Politechnika Zielonogórska, Instytut Inżynierii Produkcji i Materiałoznawstwa, Zielona Góra 1999.
- [68]. C. Rapiejko, *Odewanie precyzyjne stopów magnezu o podwyższonych właściwościach*, Monografia Politechniki Łódzkiej, Łódź, 2018.
- [69]. T. Voisin, L. Durand, N. Karnatak, S. Le Gallet, M. Thomas, Y. Le Berre, J.F. Castagné, A. Couret, Temperature control during Spark Plasma Sintering and application to up-scaling and complex shaping, *Journal of Materials Processing Technology* 213, p. 569÷278, 2013, DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2012.09.023.
- [70]. J.G. Santanach, A. Weibel, C. Estournès, Q. Yang, C. Lauren, A. Peigney, Spark Plasma Sintering of alumina: Study of parameters, formal sintering analysis and hypotheses on mechanism(s) involved in densification and grain growth, *Acta Materialia* 59, p. 1400÷1408, 2011, DOI: 10.1016/j.actamat.2010.11.002.
- [71]. M. Rosiński, A. Michalski, D. Oleszak, Nanokrystalicznej kompozyty NiAl-TiC spiekane metodą impulsowo-plazmową, *Inżynieria Materiałowa* 5, p. 820÷823, 2004.
- [72]. D. M. Hulbert, D. Jiang, D. V. Dudina, A. K. Mukherjee, The synthesis and consolidation of hard materials by spark plasma sintering, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 2, p. 367÷375, 2009, DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2008.09.011.
- [73]. G. Garbiec, F. Heyduk, T. Wiśniewski, Wpływ temperatury spiekania na gęstość, mikrostrukturę i właściwości wytrzymałościowe stopu Ti6Al4V wytwarzanego metodą iskrowego spiekania plazmowego (SPS), *Obróbka Plastyczna Metali* 4, p. 265÷275, 2012.

- [74]. H. Hsiao, S. Liang, R. Schmid-Fetzer, Y. Yen., ‘Thermodynamic assessment of the Ag-Zr and Cu-Zr binary systems’, Elsevier 2016, DOI: 10.1016/j.calphad.2016.08.001.
- [75]. W. Bochniak. , A. Korbel, P. Ostachowski, S. Żółkiewicz, Wyciskanie metali I stopów metodą KOBO, ResearchGate, p. 83—87, 2013.
- [76]. S. S.v Yardley, Oxidation Mechanisms in Zirconium Alloys for Nuclear Applications, Oxford Materials, 2017.
- [77]. N. Nomura, in Advances in Metallic Biomaterials, Springer, p. 215, 2015, DOI: 10.1007/978-3-662-46836-4.
- [78]. H. Kim, Y. Kim, B. Choi, E. Jeong, Effect of alloying elements (Cu, Fe, and Nb) on the creep properties of Zr alloys, J Nucl Mater, 359, p. 268–273, 2006, DOI: 10.1016/j.jnucmat.2006.09.010.
- [79]. J. Wei, P. Frankel, E. Polatidis, M. Blat, A. Ambard, R.J. Comstock, L. Hallstadius, D. Hudson, G.D.W. Smith, C.R.M. Grovenor, M. Klaus, R.A. Coittis, S. Lyon, M. Preuss, The effect of Sn on autoclave corrosion performance and corrosion mechanisms in Zr–Sn–Nb alloys, Acta Mater, 61, p. 4200–4214, 2013, DOI: 10.1016/j.actamat.2013.03.046.
- [80]. T.Alam, M.K. Khan, M. Pathak, K. Ravi, R. Singh, S.K. Gupta, A review on the clad failure studies, Nucl Eng Des, 241, p. 3658–3677, 2011, DOI 10.1016/j.nucengdes.2011.08.009;.
- [81]. Y. Jung, Y. Seol, B. Choi, J. Park, Y. Jeong, Effect of Cr on the creep properties of zirconium alloys, J Nucl Mater, 396, p. 303–306, 2010, DOI: 10.1016/j.jnucmat.2009.10.058.
- [82]. M. Pahutova, J. Cadek, Some basic creep $\dot{\epsilon}$ characteristics of Zr–Sn–Mo and Zr–Sn–Mo–Nb alloys part I, Steady state creep, Mater Sci Eng, 127, p. 239–248, 1977, DOI: 10.1016/0025-5416(77)90207-5.
- [83]. O.T. Woo, M. Griffiths, The role of Fe on the solubility of Nb in α -Zr, J Nucl Mater, 384, p. 77–80, 2009, DOI: 10.1016/j.jnucmat.2008.10.004.
- [84]. I. Cui, Z. Yang, Effect of β -Phase Heat Treatment on Microstructure of Zr–Sn–Nb–Fe Alloy, Proceedings of the 23rd Pacific Basin Nuclear Conference, Vol. 1, 2023.
- [85]. H. Yang, J. Shen, Y. Matsukawa, Y. Satoh, S. Kano, Z. Zhao, Y. Li, F. Li, H. Abe, Effects of alloying elements (Sn, Nb, Cr, and Mo) on the microstructure and mechanical properties of zirconium alloys, Journal of Nuclear Science and Technology, 52:9, p. 1162-1173, 2015, DOI: 10.1080/00223131.2014.99662.

- [86]. C.D. Williams, A Review of High Strength Zirconium Alloys, Applied Materials Research Branch Atomic Energy of Canada Limited, Chalk River, ON, Canada, AECL-3456, 1969.
- [87]. A.V. Nikulina, Zirconium-Niobium Alloys for Core Elements of Pressurized Water Reactors, *Met. Sci. Heat Treat*, 45, p. 287–292, 2003, DOI: 10.1023/A:1027388503837.
- [88]. S.P. Hong, Y.M. Ko, C.S. Kim, Magnetic Susceptibility of Zr-Cu Binary Alloys *Materials Transactions*, 55, 10, p. 1634 – 1636, 2014, DOI: 10.2320/matertrans.M2014222.
- [89]. G. Tawil, P. Tawil, C. Irani, Zirconium Implant as an Alternative to Titanium Implant in a Case of Type IV Titanium Allergy, Case Report, *Int. J. Oral. Maxillofac. Implant*, 35, p. 639–644, 2020, DOI: 10.11607/jomi.7990.
- [90]. A.R. Demcoe, E.R. Bohm, D.R. Hedden, C.D. Burnell, C.D. Turgeon, Does oxidized zirconium make a difference? Midterm cohort survivorship of symmetric posterior condyle posterior-stabilized total knee arthroplasty, *Can. J. Surg*, 62, p. 118–122, 2019, DOI: 10.1503/cjs.007518.
- [91]. V. Pawar, C. Weaver, S. Jani, Physical characterization of a new composition of oxidized zirconium–2.5 wt% niobium produced using a two-step process for biomedical applications, *Appl. Surf. Sci.*, 257, p. 6118–6124, 2011, DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.02.014.
- [92]. R.S. Laskin, The use of a ceramic surface oxidized zirconium implant in total knee replacement, *Technol. Knee Surg*, 64, p. 220–226, 2007, DOI: 10.1097/btk.0b013e31815bd47f.
- [93]. J. Panasiuk, P. Noga, L. Jaworska, T. Skrzekut, B. Onderka, P. Pałka, M. Podsiadło, P. Putyra, M. Stępień, Preparation and testing of microstructure of the SPS zirconium with the addition of manganese, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 92, 105333, 2020, DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2022.106036.
- [94]. A. W. Colldeweih, A. Baris, P. Spätig, S. Abolhassani, Evaluation of mechanical properties of irradiated zirconium alloys in the vicinity of the metal-oxide interface, *Materials Science and Engineering*, Vol. 742, p. 842-850, 2019, DOI: 10.1016/j.msea.2018.09.107.
- [95]. R. Yuan, Y. Xie, An origin of corrosion resistance changes of Zr alloys: effects of Sn and Nb on grain boundary strength of surface oxide, *Acta Materials*, Vol. 209, p. 2021, DOI: 10.1016/j.actamat.2021.116804.

- [96]. V. Renčiuková, J. Macák, P. Sajdl, R. Novotný, A. Krausová, Corrosion of zirconium alloys demonstrated by using impedance spectroscopy, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 510, p. 312-321, 2018, DOI: 10.1016/j.jnucmat.2018.08.005.
- [97]. Y. Li, Z. Bai, L. Xing, Q. Zhang, Corrosion Monitoring Techniques in Subcritical and Supercritical Water Environments, *Advances in Non-Destructive Testing Methods*, 2nd Edition, 2024, DOI: 10.3390/app14062350.
- [98]. H. Wang, L. K. H. Leung, W. Wang, Q. Bi, A review on recent heat transfer studies to supercritical pressure water in channels, *Applied Thermal Engineering*, Vol. 142, p. 573-596, 2018, DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2018.07.007.
- [99]. A. J. Eko, A Short Review of Yttria-Stabilized Zirconia (YSZ) for Thermal Barrier Coatings: Recent Progress, *Journal of Engineering Research and Reports*, Vol. 26, p. 316-325, 2024, DOI: 10.9734/jerr/2024/v26i81247.
- [100]. R. Vaßen, D. E. Mack, M. Tandler, Y. J. Sohn, D. Sebold, O. Guillon, Unique performance of thermal barrier coatings made of yttria-stabilized zirconia at extreme temperatures (>1500°C), *Journal American Ceramic Society*, 2020, DOI: 10.1111/jace.17452.
- [101]. Y. Qu, Zirconia Materials for Dental Implants: A Literature Review, *Dental Materials*, Vol.2, 2021, DOI: 10.3389/fdmed.2021.687983.
- [102]. N. Cionca, D. Hashim, A. Mombelli, Zirconia dental implants: where are we now, and where are we heading?, *Periodontology 2000*, 2016, DOI: 10.1111/prd.12180.
- [103]. M. Bojinov, V. Karastoyanov, P. Kinnunen, T. Saario, Influence of water chemistry on the corrosion mechanism of a zirconium–niobium alloy in simulated light water reactor coolant conditions, *Corrosion Science*, *Corrosion Science*, Vol. 52, p. 54-67, 2010, DOI: 10.1016/j.corsci.2009.08.045.
- [104]. U. Stoll, N. Slavinskaya, Corrosion behavior of zirconium alloys in the aqueous environment. Phenomenological aspects. Overview, *Journal of Nuclear Science and Technology*, Vol. 60, p. 573-692, 2023, DOI: 10.1080/00223131.2022.2127954.
- [105]. C. Lemaignan, A. T. Motta, Zirconium Alloys in Nuclear Applications, *Materials Science and Technology*, 2006, DOI: 10.1002/9783527603978.mst0111.
- [106]. B. Sartowska, W. Starosta, P. Sokołowski, D. Wawszczak, J. Smolik, Protective layers of zirconium alloys used for claddings to improve the corrosion resistance, *Nukleonika*, p. 125-128, 2024, DOI: 10.2478/nuka-2024-0018.
- [107]. J. B. Minne, L. Desgranges, V. Optasanu, N. Largenton, L. Raceanu, T. Montesin, Specific Aspects of Internal Corrosion of Nuclear Clad Made of Zircaloy, *Defect and*

- Diffusion Forum (Volumes 323-325), p. 227-232, 2012, DOI: 10.4028/www.scientific.net/DDF.323-325.227.
- [108]. V. Lughì, V. Sergio, Low temperature degradation -aging- of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry, *Dental Materials*, , Vol. 26, p. 807-820, 2010, DOI: 10.1016/j.dental.2010.04.006.
- [109]. X. Guo, Hydrothermal degradation mechanism of tetragonal Zirconia, *Journal of Material Science*, Vol. 36, p. 3737–3744, 2001, DOI: 10.1023/A:1017925800904.
- [110]. T. R. Allen, R. J. M. Konings, A. T. Motta, Corrosion of Zirconium Alloys., *Comprehensive Nuclear Materials*, Vol. 5, p. 49-68, 2012, DOI: 10.1016/B978-0-12-803581-8.11708-4.
- [111]. H. T. Sunsion, Zirconium-gas reactions and effects on properties at elevated temperatures, Knolls Atomic Power Laboratory (KAPL), Niskayuna, NY (United States), 1954, DOI: 10.2172/4347467.
- [112]. Hauffe, High Temperature Oxidation of Metals, Vol. 18, p. 956-957, 1967, DOI: 10.1002/maco.19670181017.
- [113]. M. T. Konnik, T. Oldham, A. Rzepka, V. Le Maout, K. A. Stephani, F. Panerai, High-temperature oxidation and nitridation of substoichiometric zirconium carbide in isothermal air, *Cond-Mat.Mtrl-Sci*, 2024, DOI: 10.48550/arXiv.2402.04337.
- [114]. R. A. Gallivan, J. Manser, A. Michelini, N. Toncich, Physical Properties and Thermal Stability of Zirconium Platinum Nitride Thin Films, *Cond-Mat.Mtrl-Sci*, 2024, DOI: 10.48550/arXiv.2407.17653.
- [115]. Method for producing a zirconia-layered orthopedic implant component, Patent No: US 7,790,216 B2, 2005.
- [116]. M. Sowa, W. Simka, Effect of DC Plasma Electrolytic Oxidation on Surface Characteristics and Corrosion Resistance of Zirconium, *Materials*, 2018, DOI: 10.3390/ma11050723.
- [117]. T. Manaka, Y. Tsutsumi, M. Ashida, P. Chen, H. Katayama, T. Hanawa, Development of Electrochemical Surface Treatment for Improvement of Localized Corrosion Resistance of Zirconium in Chloride Environment, *Materials Transactions*, Vol. 62, p. 788-796, 2021, DOI: 10.2320/matertrans.C-M2021817.
- [118]. M. Sowa, D. Łastówka, A. I. Kukhareno, D. M. Korotin, E. Z. Kurmaev, Characterisation of anodic oxide films on zirconium formed in sulphuric acid: XPS and corrosion resistance investigations, *Journal of Solid State Electrochemistry*, Vol. 21, p. 203–210, 2017, DOI: 10.1007/s10008-016-3369-2.

- [119]. B. W. Lamm, D. J. Mitchell, Chemical Vapor Deposition of Zirconium Compounds: A Review, *Coatings*, 2023, DOI: 10.3390/coatings13020266.
- [120]. P. Sokołowski, L. Łabka, A. Ambroziak, The characterization of microstructure and selected properties of zirconia coatings obtained by suspension, *Przegląd spawalnictwa - Welding Technology Review*, Vol. 86 No. 6, 2014, DOI: 10.26628/wtr.v86i6.71.
- [121]. Y. Tsutsumi, Y. Takano, H. Doi, K. Noda, T. Hanawa, Corrosion Behavior of Zirconium Based Alloys in Simulated Body Fluids, *Materials Science Forum Volumes 561-565*, p. 1489-1492, 2007, DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.561-565.1489.
- [122]. H. F. Alharbi, Y. A. Bahri, M. Sherif, Influence of Zirconium on the Corrosion Passivation of Titanium in Simulated Body Fluid, *Crystals* 11(11), 2021, DOI: 10.3390/cryst11111391.
- [123]. M. Maguirer, The Pitting Susceptibility of Zirconium in Aqueous Cl^- , Br^- , and I^- Solutions, *ASTM Selected Technical Papers*, 1984, DOI: 10.1520/STP830-EB.
- [124]. ASTM, Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices, No. F2129/19a, 2024.
- [125]. ISO, Biological evaluation of medical devices. Part 15: Identification and quantification of degradation products from metals and alloys, No. 10993, 2019.
- [126]. ISO, Dentistry — Corrosion test methods for metallic materials, No.10271, 2020.
- [127]. ISO, Dentistry — Evaluation of biocompatibility of medical devices used in dentistry, No. 7405, 2018.
- [128]. S. P. Hong, Y. M. Ko, S. C. S. Kim, Magnetic susceptibility of Zr-Cu binary alloys. *Mater Trans.*, 55, p. 1634–6, 2014, DOI: 10.2320/matertrans.M2014222. 28.
- [129]. G. Tavit, Zirconium implant as an alternative to titanium implant in a case of type IV titanium allergy. *Int J Oral Maxillofac Implants*, 35, p. 639–44. 2020, DOI: 10.11607/jomi.7990.
- [130]. H. Hsiao, S. Liang, R. Schmid-Fetzer, Y. Yen., Thermodynamic assessment of the Ag-Zr and Cu-Zr binary systems, Elsevier, 2016, DOI: 10.1016/j.calphad.2016.08.001.
- [131]. B. Straumal, M.J. Kriegel, O. Fabrichnaya, A. Mazilkin, 'Effective Temperature of High Pressure Torsion in Zr-Nb Alloys', *High Temp. Mater. Proc.*, Vol. 31, 339–350, 2012, DOI: 10.1515/htmp-2012-0057.
- [132]. T. Pintor, F. S. Gabriel, R. Ribeiro, Hydrogen Effect on Zr-Nb-Mn Alloys for Nuclear Reactor Application, *Mat. Res.* 22, 2019, DOI: 10.1590/1980-5373-MR-2019-0182.

- [133]. T. Skrzekut, G. Boczek, A. Zwoliński, P. Noga, L. Jaworska, P. Pałka, M. Podsiadło, The Extrusion and SPS of Zirconium–Copper Powders and Studies of Selected Mechanical Properties, *Materials*, 2021, DOI: **10.3390/ma14133560**.
- [134]. K. Yan, D. G. Carr, S. Kabra, M. Reid, A. Studer, R. P. Harrison, R. Dippenaar, K. Liss, In Situ Characterization of Lattice Structure Evolution during Phase Transformation of Zr-2.5Nb, *Advanced Engineering Materials*, 2011, DOI: 10.1002/adem.201000350.
- [135]. L. Jaworska, T. Skrzekut, M. Stępień, P. Pałka, G. Boczek, A. Zwoliński, P. Noga, M. Podsiadło, R. Wnuk, P. Ostachowski, The pressure compaction of zr-nb powder mixtures and selected properties of sintered and kobo-extruded zr-xnb materials,” *Mater*, 14 (12) 2021, DOI: **10.3390/ma14123172**.
- [136]. W. Bochniak, P. Ostachowski, A. Korbel, K. Piela, Superplastic Flow of Metals Extruded by KoBo Method, *Materials Science Forum*, Volumes 667-669, p 1039-1044, 2010, DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.667-669.1039.
- [137]. K. Kapoor, N/ Saratchandran, K. Muralidharan, Microstructure evolution and tensile properties of Zr-2.5 wt% Nb pressure tubes, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 1999, DOI: 10.1361/105994999770347179.
- [138]. “PN-EN 623-2 Techniczna ceramika zaawansowana -- Ceramika monolityczna -- Właściwości ogólne i strukturalne -- Część 2: Oznaczanie gęstości i porowatości.”
- [139]. “PN-EN ISO 6507-1:2018-05, Metale - Pomiar twardości sposobem Vickersa - Część 1: Metoda badania.”
- [140]. MatWeb. “Grade 702 Zirconium, Commercially Pure – Hardness, Vickers 150 HV.” dostęp 2025.
- [141]. Vegas Fastener Manufacturing. “Zirconium Bar Stock – Hardness, Vickers 150 HV.” dostęp 2025.
- [142]. Q. Chen, G. A. Thouas, Metallic implant biomaterials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 87, 1-57, 2015, DOI: 10.1016/j.mser.2014.10.001.
- [143]. A. Mehjabeen, T. Song, W. Xu, H. Ping Tang, M. Qian, Zirconium Alloys for Orthopaedic and Dental Applications, *Adv. Eng. Mat*, 2018, DOI: 10.1002/adem.201800207.
- [144]. T. Motta, A. Couet, R. J. Comstock, Corrosion of Zirconium Alloys Used for Nuclear Fuel Cladding, Department of Mechanical and Nuclear Engineering, Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania, *Review in Advance*, 2015, DOI: 10.1146/annurev-matsci-070214-020951.

- [145]. P. Tejlund, H. O. Andrén, Origin and effect of lateral cracks in oxide scales formed on zirconium alloys, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 430, p. 64-71, 2012, DOI: 10.1016/j.jnucmat.2012.06.039.
- [146]. Z. Huang, Q. Liu, F. Zheng, J. Peng, On corrosion of zirconium alloy in dissolved oxygen water: The role of Cu addition, *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 599, 2024, DOI: 10.1016/j.jnucmat.2024.155200.
- [147]. M.A. Monclús, M. Callisti^b, T. Polcar, L.W. Yang, J. Llorca, J.M. Molina, Selective oxidation-induced strengthening of Zr/Nb nanoscale multilayers, *Acta Materialia*, Vol. 122, p. 1-10, 2017, DOI: 10.1016/j.actamat.2016.09.021.
- [148]. J. Huang, M. Yao, C. Gao, X. Liang, J. Peng, J. Zhang, B. Zhou, The influence of second phase particles on the crack formation in oxide films formed on zirconium alloys, *Corrosion Science*, Vol. 99, p. 172-177, 2015, DOI: 10.1016/j.corsci.2015.06.030.
- [149]. S. Huigang, G. Xianglong, L. Jiuxiao, M. Jianwei, L. Weijie, Effects of Mn addition on the corrosion behaviors of Zr-Sn-Nb-Fe-Mo alloys, *Corrosion Science*, Vol. 157, p. 167-179, 2019, DOI: 10.1016/j.corsci.2019.06.002.
- [150]. B. Cox, Some thoughts on the mechanisms of in-reactor corrosion of zirconium alloys, *Journal of Nuclear Materials* 336, p. 331–368, 2005, DOI: 10.1016/j.jnucmat.2004.09.029.
- [151]. Z. Koneska, R. Manojlović, D. Stoevska-Gogovska, Air-thermal oxidation of zirconium, *Journal of Engineering & Processing Management* 1, 2017. DOI: 10.7251/jepm1709081k.
- [152]. M. Steinbrück, M. Böttcher, Air oxidation of Zircaloy-4, M5® and ZIRLO™ cladding alloys at high temperatures, *Journal of Nuclear Materials*., p. 276–285, 2011, DOI: 10.1016/j.jnucmat.2011.04.012.
- [153]. R. Wnuk, P. Novak, M. Stępień, L. Jaworska, T. Skrzekut, S. Małecki, Activation energies of oxidation in air for SPS-sintered zirconium and its alloys, *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, 2025, DOI: 10.1007/s43452-025-01126-5.
- [154]. M. Steinbrück, M. Böttcher, Air oxidation of Zircaloy-4, M5® and ZIRLOTM cladding alloys at high temperatures, *J Nucl. Mater.* Vol. 414(2), p. 276–85, 2011, DOI: 10.1016/j.jnucmat.2011.04. 012.
- [155]. M. Steinbrück, High-temperature reaction of oxygen-stabilized α -Zr(O) with nitrogen, *J. Nucl. Mater.*, Vol. 447, p. 46–55, 2014, DOI: 10.1016/j.jnucmat.2013.12.024.

- [156]. M. Chhowalla, H. E. Unalan, Thin films of hard cubic Zr₃N₄ stabilized by stress, Nat. Mater. Vol. 4, p. 317–22, 2005, DOI: 10.1038/nmat1338.
- [157]. M. Lasserre, V. Peres, M. Pijolat, O. Coindreau, C. Duriez, J. P. Mardon. Modelling of Zircaloy-4 accelerated degradation kinetics in nitrogen-oxygen mixtures at 850 °C, J. Nucl. Mater., 462:221–9, 2015, DOI: 10.1016/j.jnucmat.2015.03.052.
- [158]. S. W. D. Meier, A. H. W. Ngan, and J. P. Stroud, High-temperature oxidation behavior of zirconium alloys and their relevance for nuclear applications, Corrosion Science, Vol. 130, pp. 182–190, 2018, DOI: 10.1016/j.corsci.2017.11.021.
- [159]. E. Beuzet, J. S. Lamy, A. Bretault, E. Simoni, Modelling of Zry-4 cladding oxidation by air, under severe accident conditions using the MAAP4 code, Nuclear Engineering and Design 241, p. 1217–1224, 2011, DOI: 10.1016/j.nucengdes.2010.04.024.
- [160]. Z. Grzesik, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection, ASM Handbook Committee, p. 90–96, 2003.
- [161]. J. L. Vandegrift, P. M. Price, J. P. Stroud, C. J. Parga, I. J. Van Rooyen, B. J. Jaques, B. P. Butt, Oxidation behavior of Zirconium, Zircaloy-3, Zircaloy-4, Zr-1Nb, and Zr-2.5Nb in air and oxygen, Nuclear Materials and Energy 20, 2019, DOI: 10.1016/j.nme.2019.100692.
- [162]. F. Rosalbino, D. Macciò, A. Saccone, E. Angelini, S. Delfino, Effect of Nb alloying additions on the characteristics of anodic oxide films on zirconium and their stability in NaOH solution, Journal of Solid State Electrochemistry, Volume 14, p. 1451–1455, 2010, DOI: 10.1007/s10008-009-0971-6.
- [163]. Y. Cai, X. Chen, Q. Xu, Y. Xu, Anodic behaviour of Cu, Zr and Cu–Zr alloy in molten LiCl–KCl eutectic, Royal Society Open Science, 2019, DOI: 10.1098/rsos.181278.
- [164]. C. H. Voon, M. N. Derman, U. Hashim, Effect of Manganese Content on the Fabrication of Porous Anodic Alumina, Journal of Nanomaterials, 2012, DOI: 10.1155/2012/752926.
- [165]. E. Hengge, J. Ihrenberger, E. M. Steyskal, R. Buzolin, M. Luckabauer, C. Sommitsch, R. Würschum, Porosity evolution and oxide formation in bulk nanoporous copper dealloyed from a copper–manganese alloy studied by *in situ* resistometry, Nanoscale Advances, 2022, DOI: 10.1039/d2na00618a.
- [166]. E. M. Patrito, V. A. Macagno, ‘Influence of the forming electrolyte on the optical properties of anodic zirconium oxide films part 1’, Journal of Electroanalytical Chemistry, 371(1994) 59–71, DOI: 10.1016/0022-0728(93)03226-F/

- [167]. M. F. T. de la Hoz, M. Rosa-Katunar, A. González, A. Gomez-Sanchez, A. O. Díaz, S. Ceré, Effect of anodized zirconium implants on early osseointegration process in adult rats: a histological and histomorphometric study, *Progress in Biomaterials*, Volume 8, pp. 249–260, 2019, DOI: 10.1007/s40204-019-00124-0.
- [168]. S. Mousavi-Semnani, M. Yousefpour, A. Zareidoost, Enhancing the biocompatibility of ZrO₂ thin film on Zr-2.5Nb alloy by anodizing treatment using an electrolyte containing biofunctional groups, *Thin Solid Films*, Volume 753,, 2022, DOI: 10.1016/j.tsf.2022.139279.
- [169]. K. Kamnev, M. Sepúlveda, M. Bendova, Z. Pytlíček, J. Prasek, E. Kolibalova, J. Michalicka, A. Mozalev, The Growth, Composition, and Functional Properties of Self-Organized Nanostructured ZrO₂-Al₂O₃ Anodic Films for Advanced Dielectric Applications, *Advanced Electronic Materials*, 2021, DOI: 10.1002/aelm.202100505.
- [170]. N. Mavros, T. Larimian, J. Esquivel, R. K. Gupta, R. Contieri, T. Borkar, Spark plasma sintering of low modulus titanium-niobium-tantalum-zirconium (TNTZ) alloy for biomedical applications, *Materials & Design*, Volume 183, 2019, DOI: 10.1016/j.matdes.2019.108163.
- [171]. A. H. Hussein, M. A. H. Gepreel, M. K. Gouda, A. M. Hefnawy, S. H. Kandil, Biocompatibility of new Ti–Nb–Ta base alloys, *Materials Science and Engineering: C*, Volume 61, p. 574-578, 2016, DOI: 10.1016/j.msec.2015.12.071.
- [172]. J. Tang, Q. Zhu, Y. Wang, M. Apreutesei, H. Wang, P. Steyer, M. Chamas, A. Billard, Insights on the Role of Copper Addition in the Corrosion and Mechanical Properties of Binary Zr-Cu Metallic Glass Coatings, *Coating*, 2017, DOI: 10.3390/coatings7120223.
- [173]. A.A. El Moneim, E. Akiyama, H. Habazaki, A. Kawashima, K. Asami, K. Hashimoto, Corrosion-resistant Mn□Zr□Cr alloys in chloride-containing media, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 267, Issue 2, 31, p. 285-293, 1999, DOI: 10.1016/S0921-5093(99)00104-5.
- [174]. K. Kishore, A. K. Chandan, M. Purty, V. Karthik, G. Mishra, B. K. Sahoo, L. K. Meena, J. Chakraborty, Effect of microstructure on corrosion behavior of medium manganese steel, *Materials Letters*, Volume 330, 2023, DOI: 10.1016/j.matlet.2022.133344.
- [175]. Y. Liao , F. Zhang, X. Pan, K. Li ^a, Y. Zhou, S. Wu, A comparative study on tribological behavior of Al₂O₃, AlN, Si₃N₄ and ZrO₂ ceramics sliding against polycrystalline diamond ball, *Wear*, Volumes 530–531, 2023, DOI: 10.1016/j.wear.2023.205067.

- [176]. J. S. Mathew, L. Marcinauskas, M. Kalin, Improvement of the Tribological Properties of Alumina Coatings by Zirconia Addition, *Coatings*, Volume 11(8), 2021; DOI: 10.3390/coatings11080991.
- [177]. S. Durdu, S. Aktas, F. Sarcan, Effect of water-based electrolyte on surface, mechanical and tribological properties of ZrO₂ nanotube arrays produced on zirconium, *Journal of the Australian Ceramic Society*, Volume 60, p. 833–848, 2024, DOI: 10.1007/s41779-024-01030.

Spis tabel

Tabela 1-1 Wybrane właściwości fizyczne cyrkonu [20].	9
Tabela 1-2 Właściwości mechaniczne cyrkonu [1, 20].	10
Tabela 1-3 Normy i składy elektrolitów w roztworach chlorkowych symulujących płyny ustrojowe.	33
Tabela 4-1 Podstawowa charakterystyka proszków wyjściowych wykorzystanych do badań.	37
Tabela 4-2 Parametry mieszania proszków.	38
Tabela 4-3 Parametry spiekania mieszanin proszków Zr z dodatkami 2,5% mas. Cu, Nb, Mn.	39
Tabela 4-4 Udział tlenu, wodoru i azotu w proszku i spieku cyrkonowym Zr 1.	40
Tabela 4-5 Podstawowe parametry procesu wyciskania współbieżnego KOBO czystego proszku Zr oraz z dodatkami 2,5% mas. i 16% mas. Nb.	41
Tabela 5-1 Skład fazowy badanych spieków cyrkonowych.	43
Tabela 5-2 Wyniki pomiarów gęstości spieków cyrkonowych otrzymanych metodą SPS	47
Tabela 5-3 Wyniki pomiarów gęstości materiałów cyrkonowych otrzymanych metodą wyciskania współbieżnego KOBO.	48
Tabela 5-4 Wyniki pomiarów twardości spieków cyrkonowych pozyskanych metodą SPS	49
Tabela 5-5 Wyniki pomiarów twardości materiałów cyrkonowych konsolidowanych metodą KOBO.	50
Tabela 5-6 wartości Modułu Younga dla spieków cyrkonowych z 2,5% dodatkiem Cu, Nb i Mn, czystego spieku Zr oraz litego Zr.	53
Tabela 5-7 Wartości właściwości mechanicznych spieków cyrkonowych w wysokich temperaturach	54
Tabela 6-1 Wyniki pomiarów grubości warstw tlenkowych spieków cyrkonowych otrzymanych po wstępnym utlenianiu w piecu przez 90 minut.	57
Tabela 6-2 Zmiany masy materiałów spiekanych z proszków na osnowie cyrkonu i grubości warstw utlenionych podczas dziesięciogodzinnego wyżarzania w temperaturze 700°C.	62
Tabela 6-3 Obliczone energie aktywacji (E_a), nachylenia dopasowań Arrheniusa (E_a/R), współczynnik determinacji (r^2) i liczba punktów użytych w obliczeniach dla cyrkonu i stopu cyrkonu przed i po oderwaniu podczas utleniania izotermicznego w powietrzu.	68
Tabela 7-1 Wyniki pomiarów grubości warstw tlenkowych spieków cyrkonowych elipsometrem przy wykorzystaniu modelu dwuwarstwowego przy anodowaniu w 1 molowym roztworze H_3PO_4 .	74
Tabela 7-2 Zestawienie wyników pomiarów grubości warstw tlenkowych metodą elipsometrii z wynikami oszacowanymi na podstawie wartości współczynnika anodowania przy napięciu 20 V.	75
Tabela 7-3 Zestawienie wyników pomiarów grubości warstw tlenkowych metodą elipsometrii z wynikami oszacowanymi na podstawie wartości współczynnika anodowania przy napięciu 40 V.	76
Tabela 7-4 Zestawienie wyników pomiarów grubości warstw tlenkowych metodą elipsometrii z wynikami oszacowanymi na podstawie wartości współczynnika anodowania przy napięciu 100 V.	76
Tabela 7-5 Wartości ładunków prądowych dla spieków cyrkonowych przy anodowanych przy zadanym napięciu 40 V, i 100 V.	77
Tabela 7-6 Oszacowane wartości grubości warstw tlenkowych spieków cyrkonowych powstałych w procesie anodowania przy napięciu 40 V i 100 V.	78
Tabela 7-7 Prądy i potencjały opisujące zachowanie korozyjne dla próbek KOBO.	79
Tabela 7-8 Prądy i potencjały opisujące zachowanie korozyjne spieków cyrkonowych otrzymanych metodą SPS w nieodtlenionym roztworze NaCl.	80
Tabela 7-9 Prądy i potencjały opisujące zachowanie korozyjne spieków cyrkonowych otrzymanych metodą SPS w odtlenionym roztworze NaCl.	80

Spis ilustracji

Rysunek 1-1 Schemat produkcji metalicznego cyrkonu.....	12
Rysunek 1-2 Układ fazowy cyrkon-hafn [29].....	14
Rysunek 1-3 Schemat działania mechanizmu guzkowania w procesie korozji cyrkonu[110].....	29
Rysunek 1-4 Schemat korozji wżerowej w cyrkonie.	32
Rysunek 4-1 Krzywa spiekania Zr.	39
Rysunek 5-1 Dyfrakcja rentgenowska dla a). czystego spieku cyrkonowego oraz z 2,5%-owymi dodatkami b) Cu, c). Nb, d). Mn.	42
Rysunek 5-2 Mikrostruktury materiałów spiekanych SPS ; Zr (A); Zr-2,5Cu (B); Zr-2,5Nb (C) Zr-2,5Mn (D).	44
Rysunek 5-3 Mikrostruktury materiałów otrzymanych metodą KOBO czystego cyrkonu (A), cyrkonu z 2,5% mas niobu (B)	45
Rysunek 5-4 Wykres pomiarów gęstości spieków cyrkonowych wytworzonych metodą SPS.....	47
Rysunek 5-5 Wykres pomiarów gęstości materiałów cyrkonowych wytworzonych metodą wyciskania współbieżnego KOBO.	48
Rysunek 5-6 Wykres pomiarów twardości spieków cyrkonowych wytworzonych metodą SPS	50
Rysunek 5-7 Wykres pomiarów twardości materiałów cyrkonowych wytworzonych metodą wyciskania współbieżnego KOBO.	51
Rysunek 5-8 Wyniki próby rozciągania spieków z 2,5% dodatkiem Cu, Nb i Mn w temperaturze 300°C.	55
Rysunek 5-9 Wyniki próby rozciągania spieków z 2,5% dodatkiem Cu, Nb i Mn w temperaturach 500°C i 700°C.	55
Rysunek 6-1 Analizy EDS rozkładu tlenu, cyrkonu i dodatków (Cu, Nb i Mn) dla materiałów po 90 minutach utleniania termicznego w piecu w atmosferze powietrza.	58
Rysunek 6-2 Obrazy SEM mikrostruktury spieków cyrkonowych (A). czystego Zr, (B). Zr-2,5Cu, (C). Zr-2,5Nb, (D). Zr-2,5Mn po wyżarzaniu przez 90 minut w temperaturze 700°C.	59
Rysunek 6-3 Mikrostruktury SEM z warstwami utlenionymi dla badanych materiałów spiekanych po testach w temperaturze 700 °C przez 10 godzin.	61
Rysunek 6-4 Analiza XRD składu fazowego badanych materiałów po 10-godzinnych testach wygrzewania w powietrzu w temperaturze 700°C.	63
Rysunek 6-5 Analiza XRD składu fazowego badanych materiałów po 10-godzinnych testach wygrzewania w powietrzu w temperaturze 800°C.	64
Rysunek 6-6 Wykresy zależności zmiany masy w czasie przed oderwaniem się warstwy tlenkowej spieków cyrkonowych w temperaturach 500°C, 600°C, 700°C, 800°C.	66
Rysunek 6-7 Wykresy zależności zmiany masy w czasie po oderwaniu warstwy tlenkowej spieków cyrkonowych w temperaturach 500°C, 600°C, 700°C, 800°C.	67
Rysunek 6-8 Wartości $\ln(K)$ w funkcji $1/T$ (temperatura bezwzględna) oraz dopasowana linia trendu dla obu etapów.....	68
Rysunek 7-1 Gęstość prądu anodowania w zależności od czasu podczas anodowania z napięciem a) 40 V i b) 100 V w jedno molowym roztworze H_3PO_4 z szybkością narastania napięcia $u = 0,1$ Vs-1.....	71
Rysunek 7-2 Potencjodynamiczne krzywe polaryzacji do badania korozji materiałów wytworzonych metodami SPS oraz KOBO w roztworze NaCl.....	79
Rysunek 7-3 Potencjodynamiczne krzywe polaryzacji do badania korozji stopów SPS Zr-2,5Mn (mikro Mn i nano Mn), Zr-xNb, Zr-2,5Cu w a). nieodtlenionym 3,5% roztworze NaCl, b)/ w odtlenionym 3,5% roztworze NaCl.....	80
Rysunek 7-4 Krzywe nano-zarysowań w badaniach tribologicznych powierzchni spieków cyrkonowych (siła normalna oraz współczynnik tarcia).	83