

PACS numbers: 43.35.+d, 61.72.-y, 62.20.-x, 81.07.-b, 81.40.-z, 81.65.Kn, 81.65.Ps

Закономірності формування структурно-фазових станів і функціональних властивостей цирконійових стопів за умов ультразвукового ударного оброблення

Н. І. Хріпта

**Інститут метрофизики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03680, МСП, Київ-142, Україна*

В роботі проведено огляд літературних даних щодо обґрунтування використання цирконійових стопів з різним фазовим складом у деформаційно зміцненому стані в якості біосумісних матеріалів. Проаналізовано нещодавні дослідження впливу структурного стану поверхневих шарів цирконійових стопів на їхню релаксаційну та корозійну стійкість. Особливу увагу приділено механізмам формування ультрадисперсних і нанорозмірних зерених структур, текстуроутворенню та механохімічним реакціям формування оксидних шарів при дії ультразвукового ударного оброблення (УЗУО) за контактної-зсувної схемою. Визначено причини позитивного впливу сформованих при УЗУО ультрадисперсних зерених структур та оксидних шарів на опір мікропластичній деформації та корозійну стійкість стопів цирконію.

In this paper, published data on a substantiation of using zirconium alloys with different phase composition in the strain-hardened state as biocompatible materials are reviewed. The recent studies of the impact of the structural state of the surface layers of zirconium alloys on their relaxation and corrosion resistance are analysed. Special attention is paid to the mechanism of formation of ultradispersed and nanosize-grain structures, texture, and mechanochemical reactions of formation of oxide layers under the influence of ultrasonic impact treatment (UIT) by means of contact–shift scheme. The reasons of the positive impact of ultradispersed-grain structure and oxide layers generated under UIT on microplastic-deformation resistance and corrosion resistance of zirconium alloys are explained.

В работе проведён обзор литературных данных по обоснованию использования циркониевых сплавов с различным фазовым составом в деформационно упрочнённом состоянии в качестве биосовместимых материа-

лов. Проаналізовані недавні дослідження впливу структурного стану поверхневих шарів цирконієвих сплавів на їх релаксаційну і корозійну стійкість. Особливу увагу приділено механізмам формування ультрадисперсних і нанорозмерних зернистих структур, текстуроутворенню і механохімічній реакції формування оксидних шарів при впливі ультразвукової ударної обробки (УЗУО) по контактній-сдвигової схемі. Визначені причини позитивного впливу сформованих при УЗУО ультрадисперсних зернистих структур і оксидних шарів на опір мікропластичній деформації і корозійну стійкість сплавів цирконію.

Ключові слова: цирконійові стопи, дислокаційна структура, ультразвукове ударне оброблення, ультрадисперсні зерна, мікропластична деформація, корозійна стійкість.

Keywords: zirconium alloys, dislocation structure, ultrasonic impact treatment, ultrafine grains, microplastic deformation, corrosion resistance.

Ключевые слова: сплавы циркония, дислокационная структура, ультразвуковая ударная обработка, ультрадисперсные зёрна, микропластическая деформация, коррозионная стойкость.

(Отримано 15 жовтня 2015 р.)

1. ВСТУП

Цирконійові стопи на даний час все більше починають застосовуватися в різних галузях промисловості, а найбільше, в якості конструкційних матеріалів у атомній енергетиці завдяки малому перерізу захоплення теплових нейтронів [1, 2], радіаційній та корозійній стійкостям. Високі пластичні властивості [3], незначний коефіцієнт зміцнення [4], контрольоване утворення текстури при вальцюванні малолегованих стопів уможливають одержувати оболонки тепловиділювальних елементів. Для застосування в атомній енергетиці необхідний комплекс властивостей стопів цирконію, легованих Nb та Sn, зазвичай одержують термомеханічним обробленням та завершальним термічним обробленням, яке фіксує їх у стані α -матриці з невеликою часткою β -фази.

Нещодавно також показано перспективність використання цих матеріалів і в медицині, зокрема, для виготовлення біоімплантів і пружних конструкцій. Це зумовлено комплексом прийнятних механічних властивостей, біосумісністю, корозійною стійкістю у біологічних середовищах, а також високою рентгенконтрастністю [5–7]. Характеристики механічної міцності та пластичності цирконію та стопів на його основі залежать від хемічного складу, режимів термічного та механічного оброблення [8], які зумовлюють наявність тих чи інших фазових складових. Ці сто-

пи можуть бути використані для роботи в умовах дії агресивних робочих середовищ. Згідно з літературними даними існує тенденція до використання в якості біомеханосумісних матеріалів для виготовлення імплантатів саме β -стопів титану чи цирконію у вигляді пластин або дроту у деформаційно зміцненому стані [9].

Питанням одержання високоміцного корозійностійкого дроту в літературі приділено достатньо уваги [10]. Окремо визначається зміна корозійної стійкості залежно від ступеня деформаційного оброблення. Багато вивчався вплив режимів деформації волочинням на зміну механічних і хемічних властивостей дроту, залежність цих характеристик від утворених залишкових напружень у дроті [11]. Особлива роль поверхні в розвитку пластичних деформацій підтверджується дослідями зі зразками, що покриті тонкою оксидною плівкою [12].

В даній роботі проаналізовано вплив структурних змін у поверхневих шарах обраної групи стопів на мікропластичну деформацію в них при циклічних навантаженнях, що уможлиблює виявити механізми накопичення залишкової деформації та визначити режими попереднього термічного й деформаційного оброблення для підвищення втомної міцності [13]. Використано дослідження на закручування, оскільки вони є найбільш інформативними по відношенню до визначення характеристик поверхневих шарів, адже деформація при таких дослідженнях розподіляється нерівномірно, будучи максимальною на поверхні і мінімальною на повздовжній осі зразка [14].

На сьогоднішній день високого рівня фізико-механічних властивостей новітніх матеріалів часто вдається досягти завдяки формуванню в них ультрадисперсних (< 1000 нм) чи нанометрових (< 100 нм) зерених структур [15–18]. Показано, що нанокристалічну поверхневу структуру можна сформувати, зокрема, за допомогою інтенсивної пластичної деформації поверхні, наприклад, механічним стиранням, тертям у контрольованому середовищі, дробоструминним, піскоструминним або високочастотним ударним навантаженням [19–21], механічним зміцненням поверхні в результаті багаторазової ударної дії кульками [20, 22, 23], спричиненої низькочастотною (до 50 Гц) [24–26] та високочастотною (до 20 кГц) [27, 28] вібрацією металевого стакану.

УЗУО, як засіб для зміцнення поверхні пластичним деформуванням, почали використовувати з середини 1960-х років [29–31]. Приблизно в цей час ультразвук було використано для релаксаційного та зміцнювального оброблення зварних з'єднань [32, 33]. Результати нещодавніх робіт показали, що УЗУО є однією з найбільш ефективних метод подрібнення зерен у поверхневих шарах металів і стопів, яка ґрунтується на багаторазовій ударній дії на поверхню матеріалів.

Основний шлях реалізації поверхневої нанокристалізації полягає у створенні у поверхневому шарі матеріялу великої кількості дефектів і роздільчих меж, які необхідні для переходу початкової мікроструктури в структуру з кристалітами нанометрових розмірів. При цьому грубозерниста структура в об'ємі матеріялу залишається незмінною.

Розуміння механізмів нанокристалізації при поверхневому механічному обробленні необхідне для встановлення оптимальних режимів технології УЗУО.

Як і при пластичній деформації в масивних деталях, формування зерен нанометрового діапазону при поверхневому механічному обробленні також пов'язане з формуванням нових міжзеренних меж за рахунок генерації та перерозподілу дислокацій або двійникування [18, 34, 35]. Характер пластичної деформації та рухливість дислокацій у металах істотно залежать від їх кристалічної структури і величини енергії дефектів пакування. ГЦП-стопи цирконію характеризуються високою енергією дефекту пакування, але малою кількістю систем ковзання; тому при високошвидкісних ударних навантаженнях вони деформуються як завдяки ковзанню дислокацій, так і за рахунок механічного двійникування [36]. ОЦК- β -фаза в стопах Zr є метастабільною; тому, поряд з дислокаційними механізмами деформації, в них можуть відбуватися фазові перетворення [37].

Наведений огляд літературних джерел свідчить про досить велику кількість наявної інформації стосовно деформаційної та корозійної поведінки цирконію і його стопів. В той же час закономірності структурних і фазових перетворень при застосуванні методу інтенсивної пластичної деформації цирконійових стопів, що мають різний фазовий склад, в літературі майже не висвітлено. Дані про вплив УЗУО на фізико-механічні властивості цирконійових стопів відсутні взагалі. Це стосується і мікромеханізмів початкових стадій пластичної деформації (мікродеформації) цирконію. Майже не відображено вплив напруженого стану матеріялу (виду попереднього термомеханічного та деформаційного оброблення) на опір мікропластичним деформаціям і втомні характеристики цирконійових стопів.

Метою даної роботи є викладення результатів досліджень впливу УЗУО на структуроутворення в поверхневих шарах типових стопів систем ZrNb та ZrNbTi, які після термооброблення знаходяться переважно в α - чи β -стані, а також вивчення обумовлених досягнутим після УЗУО структурним станом механічних і корозійних властивостей. На основі проведеної аналізи дано рекомендації щодо оптимальних режимів високочастотної ударної дії при УЗУО з огляду на досягнення структурних станів з підвищеною релаксаційною та корозійною стійкістю.

2. МАТЕРІЯЛИ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Об'єктом досліджень було обрано стопи на основі цирконію, для яких в табл. 1 наведено режими термооброблення (ТО), фазовий склад та загальні властивості. Вибір матеріалів для досліджень ґрунтувався на потребі охопити стопи з різним фазовим складом, які характеризуються відношенням кількості електронів до кількості атомів n та величинами модулів пружності E і зсуву G .

Досліджували дротяні та пласкі зразки. Дротяні зразки після волочіння піддавалися УЗУО у пристрої для оброблення довгомірних виробів [38] з наступним вимірюванням величин умовної межі пружності та опору мікропластичним деформаціям за допомогою релаксометра шляхом закручування–розкручування. Пласкі зразки оброблялися УЗУО за контактено-зсувною схемою [39–42] (рис. 1). Розраховано сумарну енергію ударних імпульсів, акумульовану при УЗУО в зразках різної форми, яка витримувалася однаковою, що забезпечило подібні структурні зміни та фізико-механічні властивості поверхневих шарів і зразків загалом.

Ступінь ефективної деформації поверхневих шарів оцінювали за формулою [40, 43]:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\sqrt{2}}{3} \left[(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2 + (\varepsilon_2 - \varepsilon_3)^2 + (\varepsilon_3 - \varepsilon_1)^2 \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

де $\varepsilon_1 = (h_0 - h_p)/h_0$, $\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = (d_0 - d_p)/d_0$ — це головні деформації, h_0 і d_0 — вихідні розміри зразка, h_p і d_p — розміри зразка після оброблення. Для оцінки зростання температури поверхневого шару ΔT , яке впливає на процеси перебудови дефектних структур (за рахунок динамічної рекристалізації) та на фазові перетворення, використовували наступний вираз:

$$\Delta T = \frac{\eta A_D}{C_V m_p} = \frac{\eta}{C_V m_p} \iiint_V \sigma_T \bar{\varepsilon} d\varepsilon, \quad (2)$$

ТАБЛИЦЯ 1. Характеристики досліджених матеріалів.¹

Склад (ат.%)	Режим ТО	Фазовий склад	Модуль зсуву G , ГПа	Модуль пружності E^* , ГПа	n [ел./ат.]
Zr-1% Nb	Відпал у вакуумі при 700°C, 30 хв.	α	33,9	97,4 (91,31)	4,01
Zr-2,5% Nb		$\alpha + \beta$	33,57	94,3 (90,23)	4,025
Zr-18% Nb	Гартування від 1000°C у воду	β	30,29	63 (81,65)	4,18
Zr-18% Nb-31% Ti		β	27,21	53 (65)	4,18

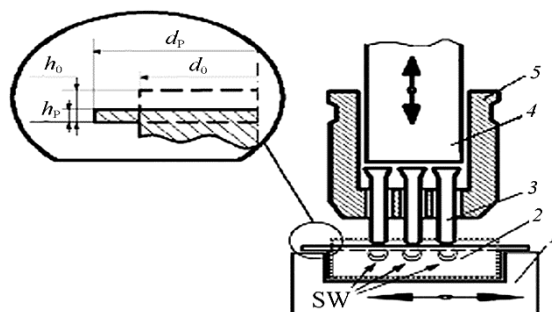


Рис. 1. Схема УЗУО поверхні в додатково напруженому стані: 1 — оправка, 2 — зразок, 3 — бойки, 4 — УЗ-концентратор, 5 — ударна головка. Розміри поверхневого шару до (d_0 , h_0) та після (d_p , h_p) УЗУО.²

де A_D — робота деформації, $\bar{\epsilon}$ — ступінь деформації, C_V — питома теплоємність деформованого металу, ρ — густина (6527 кг/м^3), m — маса матеріалу в зоні деформації, а η — коефіцієнт виходу тепла при пластичній деформації ($\eta \approx 0,9$).

3. СТРУКТУРНО-ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ЦИРКОНІЙОВИХ СТОПІВ ПІД ДІЄЮ УЗУО

Аналіза одержаних рентгенівських даних, а саме, фізичного розширення та кутового положення Рентгенових максимумів, показала, що УЗУО приводить до помітного зміщення та розширення Рентгенових ліній для ГЦП- та ОЦК-стопів цирконію, а також до появи додаткових рефлексів, котрі можуть відповідати ω -фазі (ОЦК-стопи) та оксидам. Зміщення Рентгенових ліній пов'язане з формуванням залишкових напружень стискування, що формуються в результаті деформаційного оброблення для обох типів зразків (дріт та площина).

Відомо, що розширення Рентгенових максимумів може бути зумовлене як зменшенням областей когерентного розсіяння (ОКР), так і зростанням мікроспотворень [44]. В α -стопах повільна зміна B на початкових етапах оброблення, найбільш ймовірно, пов'язана з інтенсивним мультисистемним двійникуванням, при якому двійники, що утворилися, перетинаючись приводять до деякого зменшення ОКР. При цьому в тілі утворених областей густина дислокацій невелика, тобто незначними є мікроспотворення кристалічної ґратниці. Кількість дефектів кристалічної будови всередині утворених зерен починає істотно зростати тільки при збільшенні ступеня деформації (час УЗУО > 120 с), викликаючи збільшення напівширини рефлексів. Такий механізм подрібнення зеренної структури при багаторазовому ударному

навантаженні, обговорювався в ряді робіт для α -Zr [45], α -Ti [46, 47] і його стопів [48].

Інший механізм подрібнення зеренної структури було запропоновано для металів з ОЦК-структурою на прикладі α -Fe [24]. У більшості систем ковзання матеріалів з ОЦК-ґратницею рух дислокацій може відбуватися у багатьох площинах, навіть при високих швидкостях деформації, що забезпечується ударним навантаженням. Відбувається швидке накопичення дислокацій і формування їх сплетінь. Зі зростанням ступеня деформації починається перерозподіл дислокацій з утворенням дислокаційних стінок різної ширини, меж субзерен та одночасним зниженням густини внутрішньозеренних (субзеренних) дислокацій. При подальшому зростанні, за рахунок збільшення розорієнтації між субзернами, формуються фрагментовані структури і окремі зерна меншого розміру з малою густиною внутрішньозеренних дислокацій, що приводить до зниження розміру ОКР. При недостатньому зниженні ОКР і зменшенні густини внутрішньозеренних дислокацій може відбуватися зменшення величини фізичного розширення B .

За даними рентгенівської текстурної аналізи ГЦП-стопів після волочіння чи вальцювання найбільш щільнопакована базисна площина (002) розташована паралельно поверхні. Наявність текстури свідчить про велику кількість зерен, що мають однакову орієнтацію, тобто межі між ними мають велику кількість точок сполучення сусідніх зерен, що дає підстави вважати, що вони мають властивості спеціальних меж. УЗУО приводить до зростання інтенсивності базисної текстури.

У роботі [49] описано високу стабільність текстури в процесі рекристалізації для сильно деформованих (на 80%) зразків низьколегітованого цирконію, на відміну від мало деформованих зразків, в яких зміна текстури більш ймовірна. Найбільш поширені типи текстур після вальцювання й відпалення в цирконію та цирконійових стопах були проаналізовані в [50]. Аналіза роботи показує, що відпалення за температури 873 К протягом приблизно 1 год. приводить до ротації (обертання) кристалітів навколо осі c , яка була нахилена на 25° – 40° до нормалі і в поперечному напрямку після холодного вальцювання до ступеня деформації у 95%. Одержані значення відношення $I_{0002}/I_{10\bar{1}1}$ для стопу Zr-1% Nb після холодного вальцювання (1,68), відпалу (1,57), УЗУО тривалістю у 120 с (2,86) і УЗУО протягом 240 с (4,54) в порівнянні з табличним значенням (0,2) [51] свідчать про явне збільшення інтенсивності текстури у площині (002) з деформацією в процесі УЗУО. Подібні дані одержано і для Zr-2,5% Nb. Значення відношення $I_{0002}/I_{10\bar{1}1}$ для цього стопу після відпалення, УЗУО тривалістю у 120 с та УЗУО протягом 240 с склали 1,28, 1,88 і 2,27 відповідно. В процесі УЗУО відбува-

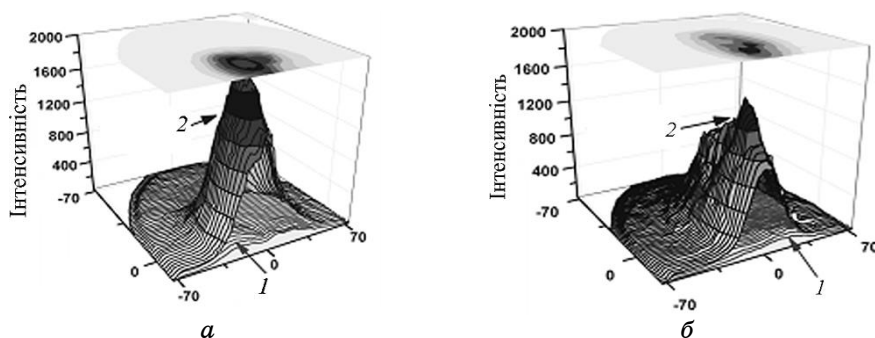


Рис. 2. Полюсні фігури (0002) зразків із ступів Zr-1% Nb (а) і Zr-2,5% Nb (б) у вихідному стані (1 — вальцювання + відпускання) та після УЗУО протягом 240 с (2).³

ється зростання інтенсивності піку (0002) (рис. 2). Тим не менш, загострення базисної текстури в цьому стопі дещо уповільнене в порівнянні з Zr-1% Nb, обробленим УЗУО протягом того ж часу (240 с) [52], де було зареєстровано приблизно потрійне збільшення цього відношення $I_{0002}/I_{10\bar{1}1}$.

Формування (002) текстури в стопі циркалой-4 після багатоступеневого вальцювання з проміжними відпалами також відмічалося в [53]. Було відзначено, що, незважаючи на те, що призматичне ковзання є найбільш ймовірним з огляду на низькі критичні напруження його дії, для деформації вздовж кристалографічної осі *c* ГЦП-ґратниці потрібна активація двійникування або реалізація пірамідального ковзання — механізмів деформації з вищими критичними напруженнями. Двійникування або пірамідальне ковзання сприяють переорієнтації зерен таким чином, що *c*-вісь ГЦП-ґратниці повертається ближче до нормалі *k* поверхні.

Варто зазначити, що текстуровані матеріали мають мінімальну енергію на межах зерен, а отже, й високу ймовірність виникнення так званих спеціальних меж з високим відсотком збігу вузлів ґратниць сусідніх зерен. Модель збігу вузлів є основою для досить ефективної методи інженерії меж зерен, що застосовують для поліпшення різних властивостей металевих матеріалів, в тому числі стійкості до корозії, що буде розглянуто в розд. 5.

За допомогою ТЕМ прослідковано зміни дислокаційних і зеренних структур у досліджених стопах залежно від ступеня деформації поверхневих шарів.

На рисунку 3 наведено порівняння ТЕМ-зображень структури зразків стопу Zr-1% Nb. Термічне оброблення знімає напруження, приводячи до значного зниження загальної густини дислокацій (рис. 3, а). Первинна рекристалізація приводить до звуження субмеж через анігіляцію дислокацій. Картина електронної дифракції

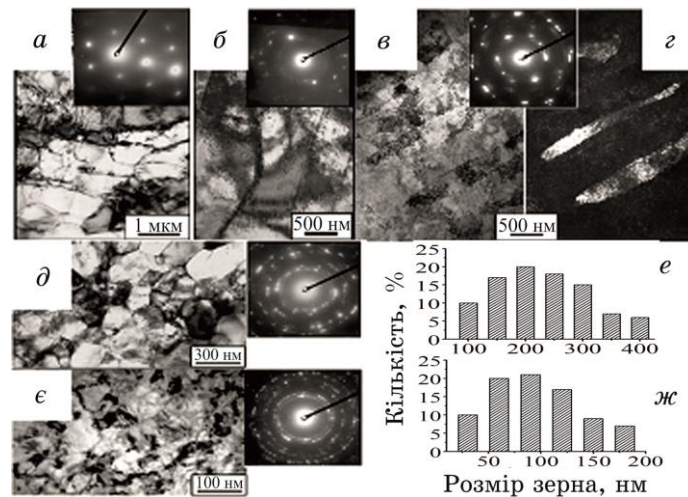


Рис. 3. ТЕМ-зображення дислокаційних структур стопу Zr-1% Nb у відпаленому стані (а), після УЗУО 30 с ($\bar{\epsilon} = 0,18$) (б) і 60 с ($\bar{\epsilon} = 0,34$) (в, з); ТЕМ-зображення і розмір зерна після УЗУО 120 с ($\bar{\epsilon} = 0,59$) (д, е) і 240 с ($\bar{\epsilon} = 0,86$) (є, ж).⁴

зразка після відпалу характерна для грубозернистого матеріалу.

Дія УЗУО протягом 30 с ($\bar{\epsilon} = 0,18$) приводить до значного збільшення загальної густини дислокацій, які починають локалізуватися в певних областях, можливо з перебігом процесів анігіляції. Крім того, в мікроструктурі спостерігаються смуги, згруповані в паралельні масиви, або видовжені субзерна, а також двійники (рис. 3 в, з).

Зі збільшенням деформації розорієнтація субмеж зростає, приводячи до поділу видовжених смуг/субзерен/двійників (рис. 3, в, з) у рівновісні зерна, вільні від дислокацій (рис. 3, д, є). Механізм цього очищення може бути пов'язаним з обертанням субзерен/зерен, а також з поглинанням дислокацій, що підійшли до субмеж. Таке обертання рекристалізації обговорювалося раніше для α -титану, деформованого за допомогою поверхневого механічного стирання [47], або титанових стопів, оброблених за допомогою УЗУО [54].

Аргументом на користь даного механізму є зафіксована картина електронної дифракції, яка містить розширені в азимутальному напрямку дифракційні рефлекси, які, однак, не складають неперервні кільця (рис. 3, в). Такі кільцеві відображення пов'язані з малим нахилом або поворотом дрібних сегментів масивного зерна або з наявністю комплексів зерен, розділених межами, які мають розорієнтовані вузли ґратниці, що співпадають.

Надалі збільшення деформації до $\bar{\epsilon} \approx 0,59$ приводить до роз-

ширення дифракційних рефлексів, дуги стають набагато ширшими, вказуючи на збільшення розорієнтації ультрадрібнозернистої структури, хоча все одно суцільне кільце не формується (рис. 3, *д*). Розподіл зерен за розмірами (рис. 3, *е*) одержано на основі аналізу щонайменше чотирьох темнопольових зображень, які відповідають тому ж світлопольовому зображенню.

Після процесу УЗУО тривалістю у 240 с для зразків, деформованих на $\bar{\epsilon} \approx 0,86$ (рис. 3, *є*), в поверхневому шарі середній розмір зерна становить близько 100 нм (рис. 3, *ж*). Одержана структура дуже схожа на ті, що утворюються у α -Zr при інтенсивній пластичній деформації з високою швидкістю [55] або в процесі скручування під високим тиском [56].

Наведені результати демонструють механізм послідовного перерозподілу зерна до нанометрового масштабу і можуть бути описані за допомогою наступних етапів: значне збільшення загальної густини дислокацій; формування двійників, а також дислокаційних клубків і їх перегрупування в субструктуру з видовженими субзернами, формування нових поперечних субмеж; взаємне обертання сусідніх субзерен і підвищення їх розорієнтації з утворенням ультрадрібної зеренної структури. Така послідовність еволюції мікроструктури уможливило зробити висновок, що механізм подрібнення зерна в процесі УЗУО дуже схожий на притаманний для ГЦП-металів, оброблених з високою швидкістю деформації за допомогою Гопкінсоного складеного стрижня, чи оброблення поверхневим механічним стиранням [57].

На рисунку 4 показано типові ТЕМ-зображення мікроструктури зразка стопу Zr-2,5% Nb. Дослідження показали, що послідовність еволюції мікроструктури в процесі УЗУО стопу Zr-2,5% Nb, в основному, відбувається за механізмом, схожим на той, що спостерігався у Zr-1% Nb. ТЕМ-зображення після УЗУО тривалістю у 30 с ($\bar{\epsilon} = 0,22$) показують, що процес деформації супроводжується інтенсивним зростанням густини дислокацій (рис. 4, *а*).

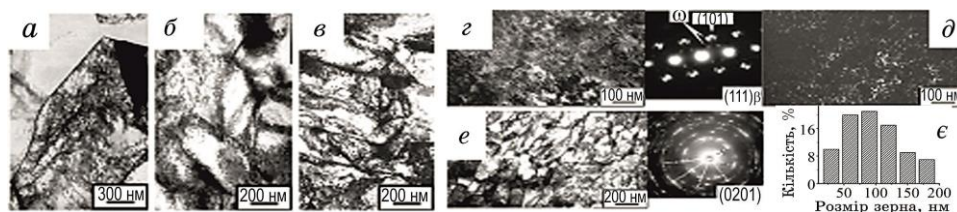


Рис. 4. Дислокаційні структури стопу Zr-2,5% Nb після УЗУО (*а-в*) тривалістю у 30 с (ступінь деформації $\bar{\epsilon} = 0,22$). Мікроструктура після УЗУО (*г-е*) при більш високих ступенях деформації ($\bar{\epsilon} = 0,79$). Дисперсні ω -виділення в зернах β -фази та рефлекси ω -фази на картині електронної дифракції (*г, д*).⁵

Відбувається перегрупування дислокацій, і утворюються видовжені субзерна з широкими малокутовими субмежами, які містять високу густину дислокацій (рис. 4, б), а також утворюються тонкі межі, можливо, в результаті двійникування (рис. 4, в).

Із зростанням деформації деякі зерна β -фази майже не змінюють розмірів через більшу твердість у порівнянні з α -матрицею. В таких β -зернах на темнопольовому зображенні видно рівномірно розташовані нанометрові виділення ω -фази. Частка цих нанометрових ω -виділень у β -зерні, як показано на рис. 4, д, становить близько 6%. Додаткові дифракційні рефлекси ω -фази в положеннях $1/3$ і $2/3\{110\}\beta$ також з'являються на дифракційній картині з віссю зони $(111)\beta$. Зі зростанням часу деформаційного оброблення тверді β -зерна видавлюють α -зерна, змушуючи їх надалі деформуватися при вищих напруженнях в обмежених умовах. Поступове збільшення розорієнтації розділяє видовжені субзерна на менші рівновісні зерна. У результаті в поверхневому шарі стопу Zr–2,5% Nb після процесу УЗУО впродовж 240 с, тобто до значень деформації $\bar{\epsilon} \approx 0,78$, формується ультрадрібнозерниста структура (рис. 4, е, є). Відповідна картина електронної дифракції містить сильно розмиті в азимутальному напрямку майже суцільні рефлекси, які відповідають основним кристалграфічним площинам ГЦП-Zr. Проте ультрадисперсна зеренна структура містить високу густину дислокацій як в самих зернах, так і на їх межах. При високих ступенях деформації ($\bar{\epsilon} = 0,6–0,8$) відбувається локальне розігрівання поверхні та динамічна рекристалізація. Середній розмір зерен зменшується до 100–150 нм (рис. 4, є). Аналогічний механізм, що складається з ротації субзерен, обговорювався раніше для цирконію, обробленого динамічною деформацією [55], титану, деформованого поверхневим механічним стиранням [47], титанового стопу ВТЗ-1 [54], Zr–1% Nb [52] або Zr–2,5% Nb [58] після УЗУО.

Добре відомо, що, залежно від типу ґратниці та кількості діючих систем ковзання, може бути залучений цілий ряд механізмів акомодатії пластичної деформації. Подрібнення зерен може відбуватися через формування дислокаційних комірчастих структур, які поступово перетворюються у сильно розорієнтовані фрагментовані структури, або шляхом фазових перетворень і механічного двійникування. Обидва останніх механізми часто беруть участь в процесі деформації матеріалів з низькою енергією дефекту пакування (ГЦК-аустенітні неіржавійні криці) або з обмеженою кількістю систем ковзання (ГЦП-цирконій або титан). Проте, при підвищенні температури (кімнатна температура й вище) або високій швидкості деформації може активуватися більше систем ковзання в ГЦП-Zr і нівелювати деформацію двійникуванням, що і спостерігається з самого початку процесу УЗУО через

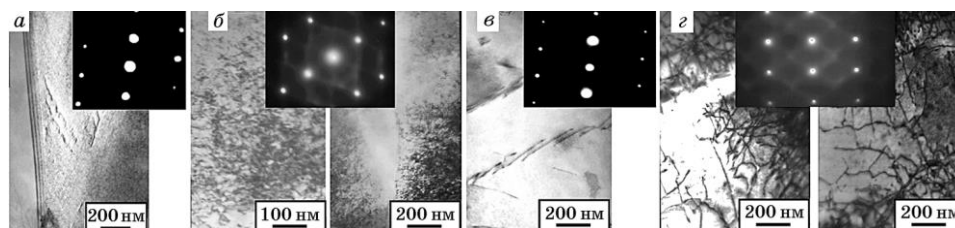


Рис. 5. Дислокаційні структури стопу Zr–18% Nb після УЗУО протягом 60 с до $\bar{\epsilon} \approx 0,35$ (б) в порівнянні з вихідним станом (а) і Zr–18% Nb–31% Ti у вихідному стані (с) та після УЗУО до $\bar{\epsilon} \approx 0,35$ (д).⁶

високу швидкість деформації при ударі.

Для вихідної ОЦК-структури стопів Zr–18% Nb і Zr–18% Nb–31% Ti після гартування температурний фактор створює характерну структуру з низькою густиною дислокацій (рис. 5 а, с). На дифрактограмах видно чіткі рефлекси, які відповідають β -фазі з ОЦК-ґратницею. Для цих стопів велике значення має рівень стабільності ОЦК- β -фази, одержаної при гартуванні від температур, які перевищують температуру фазового перетворення. На зміну структурних станів і властивостей таких стопів істотно впливають вид і послідовність фазових перетворень (ОЦК (β) \rightarrow ГЦП (α' , α'' , α) чи ОЦК (β) \rightarrow ГП (ω)), а також дисперсність фаз, які формуються. Основними факторами, які зумовлюють ці особливості, є хемічний склад, атомова й електронна структури стопів, електронна концентрація (табл. 1), а також схема деформації та величина деформаційного розігрівання.

УЗУО приводить до зміни структурного стану ОЦК-стопів. На картинах електронної дифракції після УЗУО спостерігаються дифузні тяжі (рис. 5, б, д), які відповідають появі ω -виділень в β -матриці. Вони більш чітко проявляються в стопі Zr–18% Nb вже після УЗУО протягом 60 с, тоді як Zr–18% Nb–31% Ti демонструє більшу стійкість до $\beta \rightarrow \omega$ -перетворення, що видно з рис. 5, д.

Підвищення концентрації вакансій можна вважати однією зі складових механізму полегшеного формування ω -фази при УЗУО. Подібний ефект спостерігали автори [59], де досліджувалося старіння титанового β -стопу після ударного стискання. Ударне навантаження сприяє високій концентрації вакансій у β -фазі, які приводять до швидшої релаксації внутрішніх напружень, спричинених формуванням ω -фази. Об'єм кристалічної ґратниці ω -фази менший від об'єму ґратниці β -фази; тому формування ω -виділень сприяє появі внутрішніх напружень у β -матриці поряд із міжфазною межею β/ω . Саме ці напруження викликають зрив когерентності й уповільнення росту ω -виділень/частинок. Описаний процес може викликати зростання опору мікропластичним

деформаціям через блокування дислокацій у площинах ковзання. Таким чином, якщо провести насичення β -фази вакансіями, то це приведе до швидшої релаксації внутрішніх напружень, спричинених формуванням ω -фази, тобто до появи більшої кількості дисперсних ω -виділень.

Проведені дослідження структурних змін і фазових перетворень у поверхневих шарах стопів цирконію уможливають встановити кореляцію з одержаними даними щодо їх фізико-механічних властивостей (розд. 4) та корозійної поведінки (розд. 5). Можна виділити кілька причин, що відповідають за таку поведінку корозійної стійкості. Першою з них є виражена текстура з упакованими базисними площинами, що паралельні поверхні зразків. Такий висновок узгоджується з результатами, одержаними на вальцьованому цирконії [60], на α -Ti [61] і на стопі Mg-Al-Zn, що були оброблені криогенним поліруванням [62]. Показано, що корозійна стійкість може бути значно підвищена за рахунок комбінованого впливу зеренної структури і сильної базисної текстури. Також у роботах [63, 64] було показано, що текстуровані матеріали володіють низькоенергетичними межами зерен, які характеризуються великою кількістю збігів вузлів ґратниць сусідніх зерен, і демонструють ліпші корозійні властивості. Згідно з літературними даними, одним з найбільш ефективних шляхів термомеханічного оброблення є помірна деформація в діапазоні від 5 до 30% з подальшим короткотерміновим відпалом при відносно високих температурах [65]. В процесі УЗУО у тонкому поверхневому шарі відбувається багаторазова деформація до помірних ступенів деформації, яка перемежовується з частковим поверненням (рекристалізацією) через локальне деформаційне розігрівання. Таким чином, формування спеціальних меж у процесі УЗУО є цілком можливим. Властивості поверхневого шару визначаються розподілом загальних і спеціальних меж зерен, які залежать від розміру зерна і значно зменшуються в процесі оброблення. Поліпшення корозійної стійкості цирконію через подрібнення зерна до наномасштабного рівня було теоретично показано в роботі [66].

4. ВПЛИВ ПОПЕРЕДНЬОЇ ДЕФОРМАЦІЇ ТА УЗУО НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЦИРКОНІЙОВИХ СТОПІВ

Завдяки різноманітним джерелам енергії, а саме, світлової, електричної, магнетної, ультразвукової та інших, можливо суттєво модифікувати поверхню оброблюваного матеріалу [67–69]. Нового розвитку набули дослідження у цьому напрямі, завдяки можливості створення при цих обробленнях нанокристалічних структур у поверхневих шарах металів і стопів [70, 71]. Завдяки комбінації різноманітних способів оброблення в технологічному циклі, таких як лазерне й електроіскрове оброблення, плазмове і де-

тонаційне напорошення, а також способам інтенсивної пластичної деформації поверхні можна суттєво зміцнювати робочі поверхні деталей і виробів з металевих матеріалів [39, 46]. Методами ППД можливо одержати дрібнозернисту структуру в метали, а також високу щільність дефектів кристалічної будови, що в свою чергу сприяє процесам дифузії та фазових перетворень [72].

Суттєвим фактором, що впливає на опір матеріалів мікропластичним деформаціям τ є їхній структурний стан, в тому числі і стан поверхневих шарів. Величина τ (макроскопічна границя пружності полікристалу) зростає при зменшенні розміру зерна. УЗУО за контактено-зсувною схемою веде до формування в поверхневих шарах різних матеріалів зеренної структури нанометрового масштабу, а також до зростання опору мікропластичним деформаціям [73], визначеного по вимірах амплітудних залежностей внутрішнього тертя.

Загалом для прогнозування довговічності зразків з металів і стопів при циклічному навантаженні широко застосовуються деформаційні й енергетичні методи. Непружні властивості, як правило, досліджують на механічно або електрохімічно полірованих зразках, коли в поверхневому шарі зміцнення і залишкові напруження мінімальні. У літературі небагато даних з експериментального дослідження опору мікропластичним деформаціям металів і стопів, поверхню яких піддавали спеціальним методам оброблення. До таких метод відноситься, наприклад, поверхнева пластична деформація, здійснювана обкаткою роликками, обдуванням дробом, тощо. Після поверхневої пластичної деформації в поверхневому шарі виникають сприятливі залишкові напруження стискання, що підвищують характеристики опору втомному руйнуванню матеріалів [74]. Такі ефекти притаманні в повній мірі й методі УЗУО, яка використовувалася в роботі.

Вочевидь, опір мікропластичній деформації при збільшенні коефіцієнта видовження пов'язаний як зі зміною величини або знаку залишкових напружень в поверхневих шарах дроту, так і з рівнем його зміцнення. Відомо, що стан поверхневого шару суттєво впливає на експериментально визначені значення умовної границі пружності τ_e . Таким чином, зміцнення поверхневих шарів матеріалу за рахунок формування в них дисперсних зеренних структур і залишкових напружень стискання приводить до зростання умовної границі пружності τ_e . Слід відзначити, що вказані характеристики поверхневих шарів дроту можуть бути одержані як в процесі волочіння, так і за допомогою різних методів поверхневої пластичної деформації — обкаткою роликками, дробоструминним обробленням або за допомогою УЗУО.

Крім того, слід відзначити ефект збільшення опору мікропластичним деформаціям після УЗУО, що, залежно від обраного ре-

жиму, може приводити як до релаксації напружень, сформованих при волочінні, так і до додаткового зміцнення поверхні матеріалу з утворенням у поверхневому шарі напружень стискання. В обох згаданих випадках ультразвукове оброблення забезпечує збільшення умовної границі пружності при заданому допуску.

За кривими, одержаними після випробувань на закручування дроту різних стопів після волочіння та подальшої УЗУО, з врахуванням прийнятого допуску на пластичну деформацію ($\gamma_k = 0,025\%$) проведено оцінювання величини опору мікропластичним деформаціям (величини умовної границі пружності) (рис. 6). Всі досліджені стопи демонструють зростання опору мікропластичній деформації після УЗУО, що, як зазначалося, залежно від обраного режиму, може приводити як до релаксації напружень, сформованих при волочінні, так і до додаткового зміцнення поверхні матеріалу з утворенням у поверхневому шарі напружень стискання [75].

На рисунку 7 наведено порівняльні залежності пластичної деформації γ_p від заданої деформації γ для досліджуваних цирконійових стопів і криць аустенітного класу. Видно, що стопи цирконію (рис. 7, криві 3, 5, 7) демонструють більш високі значення заданих деформацій γ , не приводячи до перевищення прийнятого допуску на пластичну деформацію γ_k . При цьому спостерігається очевидна кореляція з величиною модуля пружності E для наведених матеріалів. Зменшення модуля пружності (модуля зсуву) приводить до зростання критичних заданих деформацій, що не спричиняють мікропластичність. Дійсно, в порівнянні з модулем пружності E для неіржавійних криць, що дорівнює близько 200 ГПа, модулі пружності E стопів Zr-1% Nb і Zr-2,5% Nb у відпаленому стані вдвічі нижчі (90–97 ГПа залежно від вмісту Nb та домішок). Оцінювання величини модуля пружності деформованого стопу Zr-18% Nb-31% Ti за кривими розтягу дротяних зразків дають величину 50–60 ГПа, а за прецезійними вимірюваннями швидкості ультразвуку — 65–82 ГПа.

Таким чином, цирконійові стопи з відносно низьким модулем

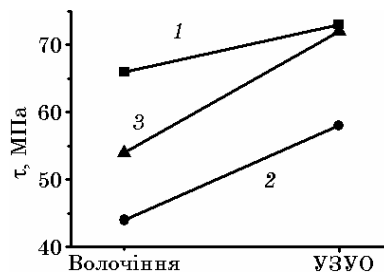


Рис. 6. Залежності опору мікропластичним деформаціям стопів Zr-1% Nb (1), Zr-2,5% Nb (2) і Zr-18% Nb-31% Ti (3) від стану матеріалу.⁷

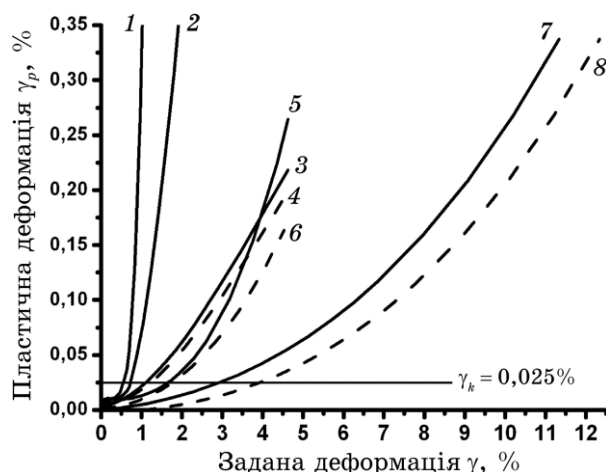


Рис. 7. Залежності пластичної деформації поверхневого шару γ_p від заданої деформації γ для криць 12X18H10T (1), 14X17H2 (2) і стопів Zr-1% Nb (3, 4), Zr-2,5% Nb (5, 6) і Zr-18% Nb-31% Ti (7, 8) після волочіння (3, 5, 7) і після УЗУО (4, 6, 8).⁸

пружності можуть конкурувати з неіржавійними крицями в якості матеріалів, які мають витримувати циклічні навантаження з високою амплітудою деформацій у циклі. Підвищення опору мікропластичним деформаціям за допомогою УЗУО свідчить про можливість поліпшення втомних характеристик матеріалу.

На рисунку 8 наведено залежності мікротвердості від тривалості оброблення для α - і β -стопів на основі цирконію. Мікротвердість цих стопів поступово збільшується з часом оброблення, демонструючи значне збільшення за час у 30–60 с в процесі УЗУО ($\bar{\epsilon} \approx 0,34-0,4$) і тенденцію до насичення, коли ефективна деформація перевищує $\bar{\epsilon} \approx 0,59$ (тривалість УЗУО — більше 60 с); але ці залежності мають немонотонний характер для досліджених стопів. Слід враховувати, що в процесі УЗУО α -стопів протягом першої хвилини оброблення (у нашому випадку до $\bar{\epsilon} \approx 0,34-0,4$) діють наступні механізми зміцнення: зростання густини дислокацій, зміцнення за рахунок двійникування, яке відбувається на початкових стадіях деформації, і утворення комірчастої структури з видовженими комірками.

При подальшій деформації відбувається формування поперечних субмеж в полосах/субзернах і перетворення їх у великокутові межі зерен при ступені деформації $\bar{\epsilon} \approx 0,59$, а також значне зростання напружень стискання, що виникають у деформованих зразках при збільшенні ступеня деформації. Межі зерен стають основними перешкодами на шляху ковзання дислокацій. Видно певну кореляцію між збільшенням мікротвердості і зменшенням розміру зерен в по-

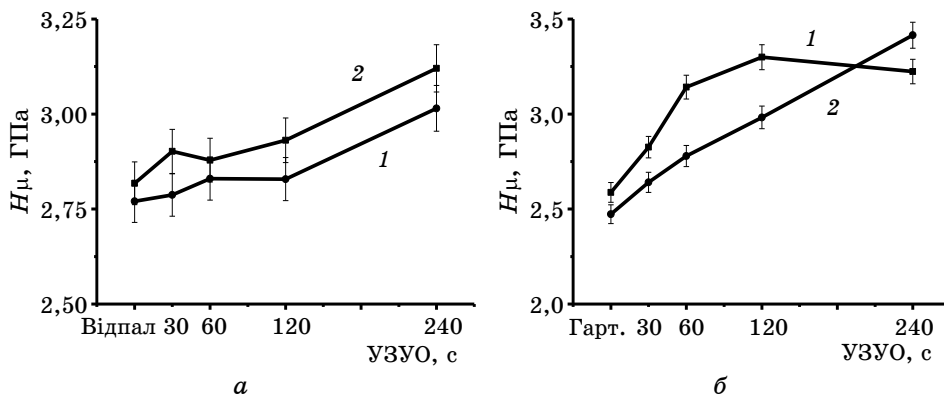


Рис. 8. Залежності мікротвердості ГЦП-стопів (а) Zr-1% Nb (крива 1), Zr-2,5% Nb (крива 2) та ОЦК-стопів (б) Zr-18% Nb (крива 1), Zr-18% Nb-31% Ti (крива 2) від тривалості УЗУО.⁹

верхньому шарі, що підтверджує справедливість співвідношення Голла-Петча. Можна припустити, що деяке уповільнення в деформаційному зміцненні при ступенях деформації, вищих за $\bar{\epsilon} \approx 0,59$, може бути результатом зерномежового проковзування, яке відбувається при істотному подрібненні зерен α -стопів.

Хід залежностей для β -стопів свідчить про вищу швидкість їхнього зміцнення. В обох стопах спостерігається субструктурне зміцнення, що проявляється у зростанні величини напівширини Рентгенових максимумів B . Стоп Zr-18% Nb показав різке зростання мікротвердості вже після 30-60 с оброблення, що слід також пов'язувати із більш інтенсивним формуванням когерентних виділень ω -фази в порівнянні з Zr-18% Nb-31% Ti, який має більшу стабілізацію його β -матриці після гартування. Після 120 с оброблення ($\bar{\epsilon} = 0,35$) мікротвердість Zr-18% Nb виходить на стадію насити. Залежність мікротвердості Zr-18% Nb-31% Ti в дослідженому інтервалі часу УЗУО та ступенів деформації є лінійною. В обох стопах зміцнення відбувається у зв'язку з утворенням частинок ω -фази дрібних розмірів (≈ 20 нм), що виділяються, поступово зміцнюючи β -матрицю шляхом блокування нових площин ковзання. Проте інтенсивність їх виділення пов'язана з деформаційним розігріванням і стабільністю до перетворення типу $\beta \rightarrow \omega$, що зумовлено хемічним складом, електронною й атомовою будовами β -стопів.

Для оцінювання зміцнення елементами структури використовують ряд співвідношень між густиною перешкод, віддаллю d між ними і границею плинності [76]: $\Delta\sigma_0 = \alpha Gc^{1/2} \propto d^{-1}$ (твердорозчинне зміцнення), $\Delta\sigma_1 = \alpha G\rho^{1/2} \propto d^{-1}$ (зміцнення дислокаціями), $\Delta\sigma_2 = kd^{-1/2}$ (зміцнення межами зерен), $\Delta\sigma_3 = \beta Gbd^{-1}$ (зміцнення частинками). В

наведених формулах σ і β — безрозмірні константи, що характеризують питому зміцнювальну дію розчинених атомів або частинок; G — модуль зсуву; c — концентрація розчинених атомів; \mathbf{b} — Бюргерсів вектор; ρ — густина дислокацій; k [$\text{Н}\cdot\text{мм}^{-3/2}$] — константа, що характеризує питому зміцнювальну дію меж зерен.

Згідно з [77] формування виділень ω -фази може проходити шляхом утворення ω -подібних зміщень в ОЦК-ґратниці, утворення когерентних ω -виділень та наступної втрати когерентності на β - ω -міжфазній межі з утворенням ω -частинок. При зміні когерентних ґратниць на некогерентні відбувається зміна механічних властивостей [78], що зумовлює, на наш погляд, одержані залежності мікротвердості від деформації для Zr-18% Nb. Утворення когерентних виділень приводить до зміцнення, яке поступово виходить на насичення за рахунок втрати когерентності деякими виділеннями з утворенням частинок, при продовженні утворення нових виділень.

Рух дислокацій у стопі, зміцненому когерентними виділеннями, визначається полями спотворень кристалічної ґратниці в околі виділень, відмінністю модулів пружності й енергій дефекту пакування виділення та матриці, взаємодією дислокацій з вакансіями при утворенні перегинів [79]. Якщо сферичні виділення радіуса R з об'ємною часткою f хаотично розподілені в матриці з модулем зсуву G_M і мають параметер невідповідності з нею ξ , підвищення границі плинності такого стопу можна оцінити за виразом:

$$\Delta\tau_s = 4,2\sqrt{\frac{G_M b^2}{T}} G_M \xi^2 \left(\frac{fR}{b}\right)^2, \quad (3)$$

де T — лінійний натяг дислокації.

Процес пластичної деформації матеріалу, що містить некогерентні дисперсні тверді частинки сферичної форми, описують за Орованом при розгляді руху дислокацій в м'якій і в'язкій матриці, що містить цупкі рівновісні зміцнювальні частинки. За Орованом, вводячи об'ємну концентрацію зміцнювальної фази f_V і враховуючи співвідношення між радіусами півкола λ , яке утворює дислокація, і частинки r можна одержати [15]:

$$\tau_c = 0,6(Gb/r)\sqrt[3]{f_V}. \quad (4)$$

Таким чином, у процесі УЗУО спостерігається зміцнення стопів цирконію з обома типами кристалічної ґратниці. При цьому у випадку ГЦП-цирконійових стопів зміцнення відбувається поступово з ростом часу УЗУО за рахунок поступового подрібнення зеренної структури. В той же час, зміцнення ОЦК-цирконійових стопів перебігає більш інтенсивно, що пов'язане з формуванням при деформації та деформаційному розігріванні при УЗУО нанометрових ω -виділень. В стопі Zr-18% Nb когерентні ω -виділення формуються

швидше, аніж в більш стабільному Zr–18% Nb–31% Ti. Надалі зростання часу УЗУО приводить до насити мікротвердості Zr–18% Nb, на відміну від іншого ОЦК-стопу, в якому при дослідженій тривалості УЗУО мікротвердість продовжує зростати і, напевно, виходитиме на насит при більших ступенях деформації.

5. КОРОЗІЙНА ПОВЕДІНКА СТОПІВ НА ОСНОВІ ЦИРКОНІЮ ПРИ ДІЇ УЗУО

Серед металів, що характеризуються найбільшою корозійною стійкістю і біосумісністю, цирконій, за даними про корозійну поведінку, поступається лише Nb, Ta і Ti [80], а згідно з результатами оцінок біосумісності істотно перевищує їх і всі інші металеві матеріали, що використовуються в медицині [6]. Також відомо, що збільшення концентрації ніобію у цирконій-ніобійових стопах (до 0,8 мас.%), позитивно відображається на їхній корозійній стійкості. Разом з тим, відмічено [81], що присутність частинок другої фази може, залежно від їх розміру та об'ємної частки, приводити до зниження щільності та міцності оксидних шарів на стадії пасивації, погіршуючи корозійні властивості. Крім того, не вивчено питання про вплив на корозійну стійкість типу кристалічної ґратниці стопів на основі цирконію.

Зміцнення матеріалів або їх приповерхневих шарів з формуванням в них дисперсних зерених структур та залишкових напружень стискання приводить до зростання корозійної стійкості [82, 83]. Дані про позитивний вплив зменшення розміру зерен на корозійну стійкість цирконійових стопів показано тільки теоретично [66]. Підвищена корозійна стійкість нанокристалічного нікелю пояснено у [84] присутністю в ньому значної частки спеціальних меж. Вказані характеристики поверхневих шарів можуть бути одержані за допомогою різних метод поверхневої пластичної деформації — обкаткою роликками, дробоструминним обробленням або УЗУО. В той же час, перебіг ініційованих деформацією фазових перетворень може формувати гетерофазну структуру, котра, в свою чергу, може суттєво погіршувати корозійні властивості при певному розмірі й об'ємній частці другої фази [85]. Так, наприклад, тривалість УЗУО (або ступінь деформації) відіграє суттєву роль при обробленні неіржавійної криці, приводячи до зміни фазового складу в оброблених поверхневих шарах, що знижує корозійну стійкість.

На рисунку 9 наведено корозійні криві ГЦП- та ОЦК-стопів цирконію у вихідному стані. При розгляді корозійної поведінки металевих матеріалів прийнято керуватися такими критеріями. Потенціал (E_{corr}) корозії є загальновизнаним критерієм оцінки корозійної поведінки; матеріали з більш від'ємним потенціалом будуть зазнавати більшого впливу корозії, в той час як додатний

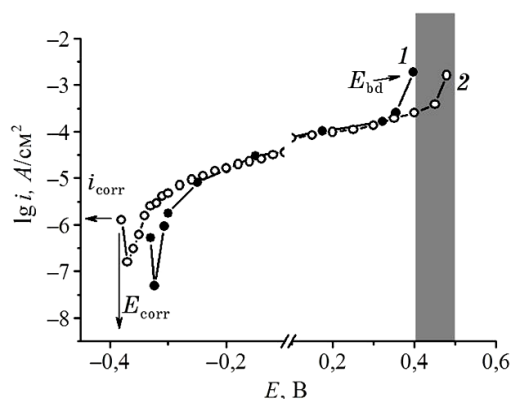


Рис. 9. Корозійні криві ГЦП-Zr-1% Nb (крива 1) та ОЦК-Zr-18% Nb-31% Ti (крива 2) стопів у вихідному стані.¹⁰

потенціал свідчить про більшу корозійну стійкість. Величина корозійного струму i_{corr} являє собою ще один критерій ступеня деградації матеріалу при корозії: чим нижчий i_{corr} , тим кращі корозійні властивості обраного матеріалу. Потенціал руйнування окисної плівки E_{bd} — це потенціал, при якому сильно підвищується анодний струм. Фактично, інтервал потенціалів між E_{corr} і E_{bd} представляє область пасивації, в якій корозія слабша.

Інтервали потенціалів від 0,4 до 0,5 В, що позначено на рис. 9 затемненою ділянкою, відповідають потенціалам, виникаючим між біологічними тканинами та металевими біоматеріалами у фізіологічних умовах.

Було оцінено зміну потенціалу корозії та ширини області пасивації для всіх досліджуваних стопів залежно від режиму УЗУО (УЗУО-2 — тривалість оброблення 120 с, УЗУО-4 — тривалість обробки 240 с) в порівнянні з вихідним станом (рис. 10).

З вищенаведених результатів зміни корозійної поведінки можна зробити висновок, що найвища величина потенціалу корозії (активного розчинення) E_{corr} спостерігається для Zr-1% Nb, але він демонструє найнижчий по відношенню до Zr-2,5% Nb та обох β -стопів потенціал руйнування окисної плівки E_{bd} . Область пасивації ($\Delta E_p = E_{\text{bd}} - E_{\text{corr}}$) ширша для обох β -стопів у загартованому стані.

Позитивний вплив ультразвукового оброблення проявляється в чотирьох ключових моментах: після оброблення підвищується потенціал у зоні активного розчинення E_{corr} , підвищується потенціал E_{bd} , розширюючи область пасивації ΔE_p , і знижується струм корозії i_{corr} . При цьому обидва β -стопи після УЗУО демонструють більш високу стійкість до активного розчинення (підвищення величини E_{corr}), як по відношенню до вихідного стану після гартування, так і по відношенню до α -стопів. Zr-2,5% Nb показав зниження E_{corr} ,

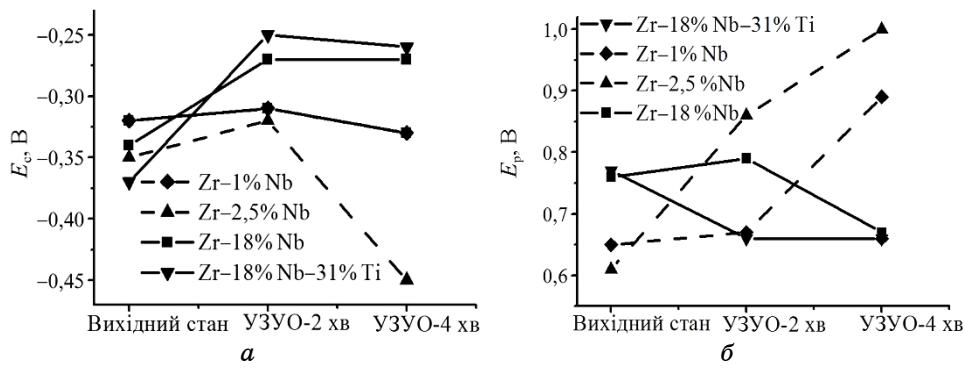


Рис. 10. Зміна потенціалу корозії (а) та ширини області пасивації (б) стопів цирконію залежно від режиму УЗУО.¹¹

зважаючи на присутність в ньому деякої частки β -фази і формування великої кількості некогерентних частинок ω -фази.

Стійкість до руйнування окисної плівки (зростання величини E_{bd}) підвищується в обох α -стопах, тоді як β -стопи показують гіршу стійкість окисної плівки, що пов'язане як з відмінністю у щільності кристалічних ґратниць, так і з різною їх схильністю до текстуроутворення.

Значна різниця в густині дислокацій також має вирішальне значення: найвища для зразка після холодного вальцювання, вона викликає деяке погіршення потенціалу корозії і знижує величину потенціалу пробою захисної плівки. Аналогічна поведінка після піскоструминного оброблення титану пояснюється більш високою густиною дислокацій під оксидною плівкою в порівнянні з відпаленими зразками.

Ще один фактор — залишкові напруження стискання, котрі спостерігаються на зразках після УЗУО, які також можуть зіграти корисну роль в поліпшенні корозійної поведінки. Подібні ефекти лазерного зміцнення або дробоструминного оброблення на крицю 316L, що приводять до ліпшої стабільності пасивувальної плівки, було показано у роботі [86]. Великі напруження стискання, що виникають у приповерхневому шарі неіржавійної криці 316L завдяки вищезазначеним методам, є основною причиною підвищення точкових потенціалів, а саме, поліпшення корозійної стійкості в поверхневих шарах криці в розчині NaCl (головним чином після лазерного зміцнення). Аналогічний результат було досягнуто у алюмінієвому стопі AA6082-T651 після лазерного зміцнення [87], де модифікований оксид алюмінію мав більш стабільну анодну поведінку і вищий потенціал корозії. Більшу стійкість оксидного шару, який формується при пасивації, в α -стопах у порівнянні з β -стопами ($E_{bd(\alpha-Zr)} > E_{bd(\beta-Zr)}$) можна пояснити більш високою щільністю ГЦП-

ґратниці в порівнянні з ОЦК-ґратницею і схильністю досліджуваних матеріалів до текстуроутворення, яка, згідно з рентгенівськими даними, більш висока саме у α -стопів. При виникненні базисної текстури (0002) у ГЦП-металі, що піддається впливу корозії, формується більш міцна та щільна оксидна плівка, котра гальмує швидкість виходу атомів матеріалу в корозійне середовище, тобто підвищує корозійну стійкість матеріалу. Це пов'язане з вищою енергією атомового зв'язку в щільнопакованих базисних площинах в порівнянні з іншими площинами (призматичними чи пірамідальними) ГЦП-ґратниці.

Важливим параметром, що впливає на корозійну поведінку, є шерсткість поверхні, яка прямо пропорційна питомій поверхній дії агресивних середовищ. Згідно з даними роботи [88] шерсткість поверхні зразка знизилася після ультразвукового оброблення у неіржавійній криці AISI 304 та підвищилася стійкість до корозії в 3,5% NaCl-середовищі.

Крім мікроструктури в поверхневих шарах товщиною 50–100 мкм, на корозійну поведінку (як і на опір мікропластичним деформаціям (див. розд. 4) істотно впливає хемічний склад самої поверхні (шари товщиною до 10 мкм). В першу чергу, йдеться про утворення оксидних плівок на поверхні цирконійових стопів. Відомо, що інтенсивність утворення оксидних плівок істотно залежить від концентрації кисню у приповерхневому шарі. Полегшеному проникненню кисню у матеріал зразка та перебігу механохемічних реакцій сприяє високошвидкісна ударна деформація, локальне розігрівання, формування значного числа меж зерен в ультрадисперсній зеренній структурі. Згідно з діаграмою бінарної системи Zr–O, в рівноважному стані при 200°C у твердому розчині на основі α -Zr може бути розчинено до 30 ат.% кисню [89].

Згідно з рентґеноструктурними та термодинамічними даними, найбільш ймовірними кристалічними структурами оксиду ZrO₂ є моноклінна та тетрагональна. Дані робіт [52, 81] уможливають очікувати, що після УЗУО на повітрі, утворюється велика кількість тетрагонального оксиду *t*-ZrO₂, котрий є більш щільним, міцним і корозійностійким в порівнянні з моноклінною модифікацією оксиду *m*-ZrO₂. Оксидні покриття на стопах цирконію знайшли широке застосування у виробництві медичних конструкцій та імплантатів [90]. Тому цілеспрямоване створення оксидних плівок на цирконійових стопах шляхом механохемічних реакцій при УЗУО може бути достатньо перспективним.

На стопах Zr–1% Nb та Zr–18% Nb–31% Ti було проведено серію експериментів з дослідження морфології поверхні й елементного складу поверхневих шарів після УЗУО в порівнянні з вихідним станом матеріалу (рис. 11 і 12).

Дані енергодисперсійної аналізи показують збільшення вмісту

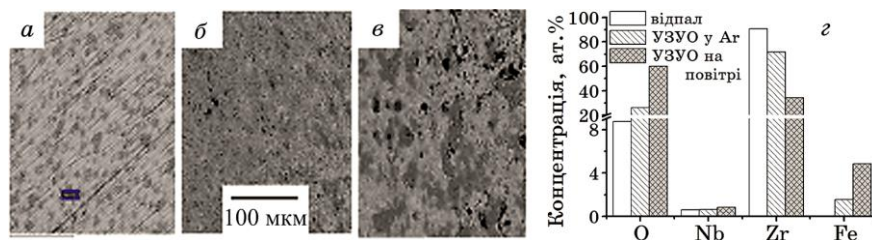


Рис. 11. СЕМ-зображення поверхні (а-в) і концентрація компонентів на поверхні стопу Zr-1% Nb (z) у вихідному стані (а), після УЗУО в аргоні (б) і на повітрі (в), з тривалістю оброблення у 120 с.¹²

кисню, яке пов'язане з його проникненням з повітря під впливом високошвидкісного оброблення та локального підвищення температури при деформації. Варто також зазначити, що через високу реакційну здатність стопів на основі цирконію і використання загартованих крицевих голок у якості бойків в обладнанні для УЗУО спостерігається помітне збільшення вмісту заліза в поверхневих шарах. Його частка для Zr-1% Nb перевищує 4 ат.%, а для стопів Zr-18% Nb та Zr-18% Nb-31% Ті після УЗУО складає від 20 до 40 ат.%. Різниця в кількості розчиненого заліза пов'язана з різною дифузійною рухомістю його атомів у щільнопакованій ГЦП- та менш щільній ОЦК-гратницях.

Дані енергодисперсійної аналізи (рис. 11, z) показують, що після УЗУО стопу Zr-1% Nb вміст Оксигену в приповерхневому шарі істотно збільшується і залежить від середовища оброблення. При УЗУО в струмені аргону концентрація кисню на поверхні зразка втричі менша, аніж після УЗУО на повітрі (≈ 60%), тобто, окрім твердого розчину Zr-O, на поверхні знаходиться прошарок оксиду ZrO₂. Наявність оксиду впливає на корозійні властивості, а саме, прискорює пасивацію після УЗУО поверхні та збільшує потенціал руйнування оксидної плівки.

Для ОЦК-стопу Zr-18% Nb-31% Ті (рис. 12) прослідковується

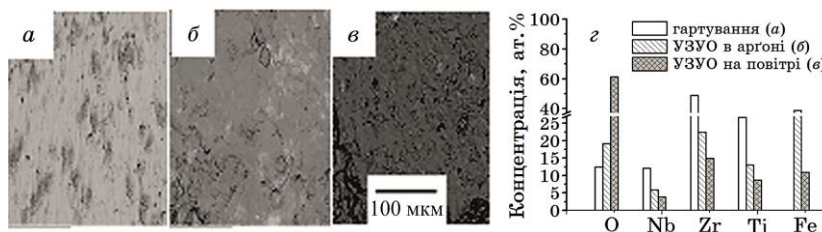


Рис. 12. СЕМ-зображення поверхні (а-в) і концентрація компонентів на поверхні стопу Zr-18% Nb-31% Ті (z) у вихідному стані (а), після УЗУО в аргоні (б) і на повітрі (в) з тривалістю оброблення 120 с.¹³

та ж сама залежність від середовища, в якому проводилося УЗУО (повітря чи аргон). При УЗУО в струмені аргону вміст кисню менший, аніж після УЗУО на повітрі. Слід також відзначити, що поверхня вказаного стопу є менш однорідною в порівнянні з майже однофазним Zr-1% Nb. Особливо це стосується оброблення на повітрі. В деяких місцях поверхні стопу спостерігаються масивні нашарування неправильної форми (рис. 12, *е*). Згідно з даними енергодисперсійної аналізи, хемічний склад цих областей відрізняється від решти поверхні та містить більше кисню й заліза, що свідчить про помітну кількість оксиду заліза.

Порівнюючи вміст кисню в досліджуваних стопах після УЗУО, можна констатувати, що він вдвічі вищий в ОЦК-ґратниці в порівнянні з ГЦП-ґратницею за рахунок меншої щільності пакування. Крім того, з наведених даних можна зробити висновок, що збільшення частки кисню в поверхневих шарах після УЗУО також залежить від модуля пружності стопу: чим менше модуль пружності, тим інтенсивніше насичується поверхня киснем. В досліджених стопах спорідненість цирконію та ніобію з киснем залишається на тому самому рівні. Тому полегшення насичення поверхні зразка киснем пов'язане зі зменшенням сили зв'язку в кристалічній ґратниці (і зменшенням модуля пружності). Насичення поверхневого шару киснем відіграє роль як утворення твердого розчину Оксигену (до 30%) в цирконії, так і формування окисної плівки навіть невеликої товщини.

Врахування багаторазового характеру ударного навантаження при УЗУО та фізичних властивостей цирконію уможливорює оцінити пришвидшення механохемічної реакції окиснення. Розрахунки свідчать про кореляцію зростання вмісту Оксигену з підвищенням швидкості реакції пропорційно до часу УЗУО.

Прикладення механічних навантажень зазвичай істотно пришвидшує дифузію та механохемічні реакції, а за високих швидкостей деформації та невеликої тривалості ударних імпульсів можна говорити про аномально швидку дифузію та масоперенесення. Так, в порівнянні з рівноважними умовами, в яких швидкість хемічної реакції k в процесі окиснення матеріалу описується рівнянням $k = k_0 \exp\{-\Delta G^\ddagger / (RT)\}$, в роботах Кара-Ліанґа [91] при механічній дії на матеріал запропоновано, крім вільної Гіббсової енергії ΔG^\ddagger , враховувати внесок механічної енергії активації ε :

$$k = k_0 \exp\{-(\Delta G^\ddagger - \varepsilon) / (RT)\}. \quad (5)$$

Встановлено, що реакція окиснення при терті перебігає зі значно більшими швидкостями, аніж при звичайному термічному окисненні, завдяки значному зменшенню енергії активації такої реакції. Основними механохемічними реакціями при терті є окиснення

поверхні металевих пар, які беруть в ньому участь, а також процеси масоперенесення між металами при терті внаслідок пружньо-пластичної деформації, що сприяє підвищенню хемічної активності металу та швидкості адсорбційно-дифузійних процесів. Істотне деформаційне розігрівання поверхневого шару при УЗУО також пришвидшує механохемічну реакцію окиснення цирконію.

Основною причиною швидкого формування тонких плівок (у 1–3 нм) діоксиду цирконію ZrO_2 навіть при кімнатній температурі є висока спорідненість Цирконію до Оксигену: $\Delta H_{ZrO_2} = 1194$ кДж/моль (для порівняння — для титанового оксиду $\Delta H_{TiO_2} = 938$ кДж/моль). Оксид ZrO_2 — єдиний стійкий в системі Zr–O. На ранніх стадіях росту оксидної плівки можуть утворюватися також субоксиди ZrO , Zr_2O_3 , а також Zr_6O і Zr_3O , які розглядаються як твердий розчин, що впорядкований за атомами Оксигену. Розчинність Оксигену в α -Zr при кімнатній температурі складає 28 ± 1 ат.%. Валентні оболонки Цирконію містять чотири електрони, які легко переходять до Оксигену; таким чином, цирконій легко взаємодіє з киснем. Як відомо, взаємодія кисню з металами включає в себе три основні стадії: дисоціативну хемосорбцію O_2 , втілення атомів Оксигену в ґратницю металу і утворення поверхневих оксидних шарів [92]. Зокрема, окиснення цирконію в термодинамічно рівноважних умовах відбувається за такими реакціями: $Zr^0 \rightarrow Zr^{+4} + 4e^-$; $Zr^{+4} + 2O^{2-} \rightarrow ZrO_2$.

Статистичне оброблення даних з дифузійної рухливості атомів Оксигену в цирконії було проведено в роботі [93]. Розвинено рівняння, що описують температурну залежність дифузії Оксигену в α -Zr. За температур в інтервалі $290^\circ C < T < 650^\circ C$ $D = 6,61 \cdot 10^{-6} \times \exp\{-1,91 \text{ eV}/(kT)\}$ м²/с; процес дифузії контролюється міграцією атомів Оксигену в базисних площинах. Тому в досліджених ГЦП-стопах з базисною текстурою об'ємна дифузія по ґратниці вглиб поверхневого шару буде обмежена, і відбуватиметься дифузія по дислокаційних трубках і межах зерен. Легування Оксигеном може бути одним із дієвих чинників управління структурою та властивостями цирконію та його стопів.

6. ВИСНОВКИ

Виявлення закономірностей структурно-фазових перебудов, зміцнення й одержання релаксаційно стійких станів у стопах на основі цирконію з підвищеним рівнем корозійної стійкості методами УЗУО є складною та багатогранною задачею. На зміну цих властивостей істотно впливає ціла низка чинників.

Встановлено особливості структурних механізмів деформації цирконійових стопів залежно від типу їхньої кристалічної ґратниці, а також від фазового складу. Виявлено низку чинників, що сприяють утворенню нанорозмірних структур: висока ступінь де-

формації, формування напружень стискання в поверхневих шарах, висока частота ударних імпульсів (до 3 кГц), наявність зсувної компоненти деформації в момент удару, локальне розігрівання в процесі багаторазової ударної деформації.

Показано, що високочастотна ударна деформація поверхневих шарів ГЦП- α - та ($\alpha + \beta$)-стопів цирконію супроводжується формуванням ультрадисперсної зеренної структури, а в ОЦК- β -стопах цирконію — утворенням нанорозмірних виділень ω -фази, що спричиняє підвищення опору мікропластичним деформаціям і корозійної стійкості.

Виявлено, що комплекс фізико-хімічних та механічних властивостей стопів цирконію визначається структурно-фазовими перетвореннями, перерозподілом залишкових напружень і механохімічними реакціями при інтенсивній пластичній деформації за допомогою УЗУО.

Корозійна поведінка стопів на основі цирконію істотно залежить від типу та щільності кристалічної ґратниці, структурного та напруженого стану, дефектності, розміру зерна, текстури і наявності спеціальних меж, а також від інтенсивності ініційованих деформацією фазових перетворень. Оптимальним можна вважати той режим УЗУО, який приводить до утворення ультрадисперсної (нанокристалічної) зеренної структури з високою долею спеціальних меж (ознак базисної текстури). Такі структурні стани формуються в досліджених стопах при достатньо значних ступенях деформації (тривалостях УЗУО). З огляду на дані корозійних випробувань для ГЦП-стопів оптимальною можна вважати УЗУО протягом 240 с, а для ОЦК-стопів — УЗУО протягом 120 с. Проте дослідження формування нанорозмірної зеренної структури та її зв'язок з корозійними властивостями було проведено не в повній мірі, особливо для ОЦК-стопів цирконію.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. L. M. Howe and W. R. Thomas, *J. Nucl. Mater.*, **2**, No. 3: 248 (1960).
2. H. Richter, P. Wincierz, K. Anderko, and U. Zwicker, *J. Les. Com. Met.*, **4**, No. 3: 252 (1962).
3. X. Lin, *J. Eng. Mater. Technol.*, **122**, No. 1: 42 (1999).
4. C. N. Tomé, P. J. Maudlin, R. A. Lebensohn, and G. C. Kaschner, *Acta Mater.*, **49**, No. 15: 3085 (2001).
5. M. Niinomi, *Int. J. Fatigue*, **29**, No. 6: 992 (2007).
6. D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato, and T. Yashiro, *Mater. Sci. Eng. A.*, **243**, Nos. 1–2: 244 (1998).
7. B. Cox, *J. Nucl. Mater.*, **336**, Nos. 2–3: 331 (2005).
8. Д. Дуглас, *Металловедение циркония* (Москва: Атомиздат: 1975) (пер. с англ.).
9. L. Saldaña, A. Méndez-Vilas, L. Jiang, M. Multigner, J. L. González-Carrasco,

- M. T. Pérez-Prado, M. L. González-Martín, L. Munuera, and N. Vilaboá, *Biomater.*, **28**, No. 30: 4343 (2007).
10. А. И. Колпашников, А. С. Белоусов, В. Ф. Майнулов, *Высокопрочная нержавеющая проволока* (Москва: Металлургия: 1971).
 11. *Остаточные напряжения: Сборник статей* (ред. В. Р. Осгуд) (Москва: Иностранная литература: 1957) (пер. с англ.).
 12. А. В. Гурьев, В. И. Водопьянов, *Заводская лаборатория*, № 9: 1124 (1971).
 13. Е. Ф. Дударев, *Микропластическая деформация и предел текучести поликристаллов* (Томск: Изд-во Томского ун-та: 1988).
 14. А. В. Головин, В. Г. Епифанов, А. И. Ефимов, А. Ю. Коломиец, А. Л. Созинов, В. Э. Шевкопляс, *Установка для определения сопротивления микропластическим деформациям при температурах 20–1000 С* (Киев: 1990) (Препринт/НАН Украины, Институт металлофизики, 1990).
 15. G. Gleiter, *Acta Mater.*, **48**, No. 1: 1 (2000).
 16. С. І. Сидоренко, Ю. М. Макогон, С. М. Волошко, *Матеріалознавство тонкоплівкових наноструктур. Дифузія і реакції* (Київ: Наукова думка: 2000).
 17. А. П. Шпак, Ю. А. Куницкий, В. И. Лысов, *Кластерные и наноструктурные материалы* (Киев: Академперіодика: 2002).
 18. K. S. Kumar, H. Van Swygenhoven, and S. Suresh, *Acta Mater.*, **51**, No. 19: 5743 (2003).
 19. K. Lu and J. Lu, *J. Mater. Sci. Technol.*, **15**, No. 3: 193 (1999).
 20. N. R. Tao, M. L. Sui, J. Lu, and K. Lu, *Nanostructured Mater.*, **11**, No. 4: 433 (1999).
 21. G. Liu, J. Lu, and K. Lu, *Mater. Sci. Eng. A.*, **286**, No. 1: 91 (2000).
 22. G. Liu, S. C. Wang, X. F. Lou, J. Lu, and K. Lu, *Scr. Mater.*, **44**, Nos. 8–9: 1791 (2001).
 23. Z. B. Wang, N. R. Tao, S. Li, W. Wang, G. Liu, J. Lu, and K. Lu, *Mater. Sci. Eng. A.*, **352**, Nos. 1–2: 144 (2003).
 24. N. R. Tao, Z. B. Wang, W. P. Tong, M. L. Sui, J. Lu, and K. Lu, *Acta Mater.*, **50**, No. 18: 4603 (2002).
 25. H. W. Zhang, Z. K. Hei, G. Liu, J. Lu, and K. Lu, *Acta Mater.*, **51**, No. 7: 1871 (2003).
 26. M. Ya, Y. Xing, F. Dai, K. Lu, and J. Lu, *Surf. Coat. Technol.*, **168**, Nos. 2–3: 148 (2003).
 27. X. Wu, N. Tao, Y. Hong, B. Xu, J. Lu, and K. Lu, *Acta Mater.*, **50**, No. 8: 2075 (2002).
 28. Z. Ni, X. Wang, J. Wang, and E. Wu, *Physica B*, **334**, Nos. 1–2: 221 (2003).
 29. И. И. Муханов, Ю. М. Голубев, *Вестник машиностроения*, № 11: 52 (1966).
 30. В. А. Котко, Г. И. Прокопенко, С. А. Фирстов, *Физика металлов и металловедение*, **37**, № 2: 444 (1974).
 31. А. И. Марков, А. М. Чураев, В. Н. Каленов, *Вестник машиностроения*, № 5: 75 (1977).
 32. И. Г. Полоцкий, А. Я. Недосека, Г. И. Прокопенко, *Автоматическая сварка*, № 5: 74 (1974).
 33. В. Г. Степанов, Е. Ш. Статников, М. И. Клестов, Е. М. Шевцов, *Технология судостроения*, № 7: 32 (1974).
 34. Y. Wei, C. Zhu, and X. Wu, *Sci. China: G*, **47**: 86 (2004).
 35. M. Sato, N. Tsuji, Y. Minamino, and Y. Koizumi, *Sci. Technol. Adv. Mater.*,

- 5, Nos. 1–2: 145 (2004).
36. R. Kapoor, A. Sarkar, J. Singh, I. Samajdar, and D. Raabe, *Scr. Mater.*, **74**: 72 (2014).
 37. M. Tane, T. Nakano, S. Kuramoto, M. Niinomi, N. Takesue, and H. Nakajima, *Acta Mater.*, **61**, No. 1: 139 (2013).
 38. Б. М. Мордюк, Г. І. Прокопенко, І. О. Скиба, Н. І. Хрипта, П. Е. Рудой, О. О. Дринь, *Пристрій для ультразвукової обробки поверхні довгомірних виробів*: Патент України № 86299 (опубліковано 10 квітня 2009 р.).
 39. B. N. Mordyuk and G. I. Prokopenko, *J. Sound Vib.*, **308**, Nos. 3–5: 855 (2007).
 40. B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, M. O. Vasylyev, and M. O. Iefimov, *Mater. Sci. Eng. A*, **458**: 253 (2007).
 41. B. N. Mordyuk, M. O. Iefimov, G. I. Prokopenko, T. V. Golub, and M. I. Danylenko, *Surf. Coat. Technol.*, **204**, Nos. 9–10: 1590 (2010).
 42. B. N. Mordyuk, M. O. Iefimov, K. E. Grinkevych, A. V. Sameljuk, and M. I. Danylenko, *Surf. Coat. Technol.*, **205**, Nos. 23–24: 5278 (2011).
 43. H. Huang, J. Ding, and P. G. McCormick, *Mater. Sci. Eng. A*, **216**, Nos. 1–2: 178 (1996).
 44. С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев, *Рентгенографический и электронно-оптический анализ* (Москва: МИСиС: 1994).
 45. P. Jiang, Q. Wei, Y. S. Hong, J. Lu, and X. L. Wu, *Surf. Coat. Technol.*, **202**, No. 3: 583 (2007).
 46. B. N. Mordyuk and G. I. Prokopenko, *Mater. Sci. Eng. A*, **437**, No. 2: 396 (2006).
 47. K. Y. Zhu, A. Vassel, F. Brisset, K. Lu, and J. Lu, *Acta Mater.*, **52**, No. 14: 4101 (2004).
 48. A. I. Dekhtyar, B. N. Mordyuk, D. G. Savvakina, V. I. Bondarchuk, I. V. Moiseeva, and N. I. Khripta, *Mater. Sci. Eng. A*, **641**: 348 (2015).
 49. F. Gerspach, N. Bozzolo, and F. Wagner, *Scr. Mater.*, **60**, No. 4: 203 (2009).
 50. L. Jiang, M. T. Pérez-Prado, P. A. Gruber, E. Arzt, O. A. Ruano, and M. E. Kassner, *Acta Mater.*, **56**, No. 6: 1228 (2008).
 51. С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков, *Рентгенографический и электрооптический анализ: Приложения* (Москва: Металлургиздат: 1970).
 52. B. N. Mordyuk, O. P. Karasevskaya, G. I. Prokopenko, and N. I. Khripta, *Surf. Coat. Technol.*, **210**: 54 (2012).
 53. R. A. Lebensohn, M. I. González, C. N. Tomé, and A. A. Pochettino, *J. Nucl. Mater.*, **229**: 57 (1996).
 54. Г. І. Прокопенко, М. А. Васильев, Б. Н. Мордюк, В. С. Скородзиевский, Н. С. Машовец, *Металлофиз. новейшие технол.*, **28**, № 6: 781 (2006).
 55. B. K. Kad, J.-M. Gebert, M. T. Perez-Prado, M. E. Kassner, and M. A. Meyers, *Acta Mater.*, **54**, No. 16: 4111 (2006).
 56. Y. B. Wang, M. Louie, Y. Cao, X. Z. Liao, H. J. Li, S. P. Ringer, and Y. T. Zhu, *Scr. Mater.*, **62**, No. 4: 214 (2010).
 57. M. Wen, G. Liu, J. Gu, W. Guan, and J. Lu, *Surf. Coat. Technol.*, **202**, No. 19: 4728 (2008).
 58. Н. І. Хрипта, Б. Н. Мордюк, О. П. Карасевская Г. І. Прокопенко, І. А. Скиба, *Металлофиз. новейшие технол.*, **30**: 369 (2008).
 59. E. Sukedai, D. Yoshimitsu, H. Matsumoto, H. Hashimoto, and M. Kiritani, *Mater. Sci. Eng. A*, **350**, Nos. 1–2: 133 (2003).
 60. Y. Choi, E. J. Shin, and H. Inoue, *Physica B*, **385–386**, No. 1: 529 (2006).
 61. M. Hoseini, A. Shahryari, S. Omanovic, and J. A. Szpunar, *Corros. Sci.*, **51**,

- No. 12: 3064 (2009).
62. Z. Pu, S. Yang, G.-L. Song, O. W. Dillon Jr., D. A. Puleo, and I. S. Jawahir, *Scr. Mater.*, **65**, No. 6: 520 (2011).
 63. V. Randle and B. Ralph, *Proc. R. Soc. A*, **415**: 239 (1988).
 64. N. Bozzolo, G. Sawina, F. Gerspach, K. Sztwiertnia, A. D. Rollett, and F. Wagner, *Mater. Sci. Forum*, **558–559**: 863 (2007).
 65. B. S. Lee, M. H. Kim, S. K. Hwang, S. I. Kwun, and S. W. Chae, *Mater. Sci. Eng. A*, **449–451**: 1087 (2007).
 66. X. Y. Zhang, M. H. Shi, C. Li, N. F. Liu, and Y. M. Wei, *Mater. Sci. Eng. A*, **448**, Nos. 1–2: 259 (2007).
 67. B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, Y. V. Milman, M. O. Iefimov, and A. V. Sameljuk, *Mater. Sci. Eng. A*, **563**: 138 (2013).
 68. Б. М. Мордюк, *Закономірності структуроутворення та кінетика деформаційних процесів у металевих матеріалах при комбінованих впливах із застосуванням ультразвуку* (Автореферат дис. ... д.ф.-м.н.) (Київ: Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України: 2012).
 69. А. В. Белоцкий, В. Н. Винниченко, И. М. Муха, *Ультразвуковое упрочнение металлов* (Київ: Техника: 1989).
 70. K. Lu and J. Lu, *Mater. Sci. Eng. A*, **375–377**: 38 (2004).
 71. М. А. Васильев, Г. И. Прокопенко, В. С. Филатова, *Успехи физики металлов*, **5**: 345 (2004).
 72. B. N. Morduyk, O. P. Karasevskaya, and G. I. Prokopenko, *Mater. Sci. Eng. A*, **559**: 453 (2013).
 73. Г. И. Прокопенко, Т. В. Голуб, О. Н. Кашевская, Б. Н. Мордюк, Н. А. Ефимов, В. Г. Безкоровайный, *Металлофиз. новейшие технол.*, **28**, № 2: 151 (2006).
 74. А. М. Сулима, М. И. Евстигнеев, *Качество поверхностного слоя и усталостная прочность деталей из жаропрочных и Ti сплавов* (Москва: Машиностроение: 1974).
 75. Н. И. Хрипта, Г. И. Прокопенко, Б. Н. Мордюк, О. П. Карасевская, И. А. Скиба, *Металлофиз. новейшие технол.*, **30**, № 8: 1065 (2008).
 76. Х. Гляйтер, Е. Хорнбоген, *Упрочнение при образовании твёрдых растворов и дисперсионном твердении* (Москва: Металлургия: 1986) (пер. с англ.).
 77. G. K. Deu, R. Tewari, S. Banerjee, G. Jyoti, S. C. Gupta, K. D. Joshi, and S. K. Sikka, *Acta Mater.*, **52**, No. 18: 5243 (2004).
 78. В. И. Трефилов, В. Ф. Моисеев, Э. П. Печковский, *Деформационное упрочнение и разрушение поликристаллических металлов* (Київ: Наукова думка: 1989).
 79. А. Келли, Р. Николсон, *Дисперсное твердение* (Москва: Металлургия: 1966) (пер. с англ.).
 80. E. Eisenbarth, D. Velten, M. Müller, R. Thull, and J. Breme, *Biomater.*, **25**, No. 26: 5705 (2004).
 81. Y. H. Jeong, H. G. Kim, D. J. Kim, B. K. Choi, and J. H. Kim, *J. Nucl. Mater.*, **323**, No. 1: 72 (2003).
 82. Y. Lin, J. Lu, L. Wang, T. Xu, and Q. Xue, *Acta Mater.*, **54**, No. 20: 5599 (2006).
 83. X. P. Jiang, X. Y. Wang, J. X. Li, D. Y. Li, C.-S. Man, M. J. Shepard, and T. Zhai, *Mater. Sci. Eng. A*, **429**, Nos. 1–2: 30 (2006).
 84. I. Roy, H. W. Yang, L. Dinh, I. Lund, J. C. Earthman, and F. A. Mohamed,

- Scr. Mater.*, **59**, No. 3: 305 (2008).
85. И. А. Петельгузов, *Физико-химическая механика материалов*, **36**, № 5: 36 (2000).
 86. P. Peyre, X. Scherpereel, L. Berthe, C. Carboni, R. Fabbro, G. Béranger, and C. Lemaitre, *Mater. Sci. Eng. A*, **280**, No. 2: 294 (2000).
 87. U. Trdan and J. Grum, *Corros. Sci.*, **59**: 324 (2012).
 88. H. Lee, D. Kim, J. Jung, Y. Pyoun, and K. Shin, *Corros. Sci.*, **51**, No. 12: 2826 (2009).
 89. *Binary Alloy Phase Diagrams* (Ed. T. B. Massalski) (Materials Park, OH: American Society of Metals International: 1990).
 90. G. Hunter, S. C. Jani, and V. Pawar, *Method of Surface Oxidizing Zirconium and Zirconium Alloys and Resulting Product*: US Patent # 7,896,926: No. 12277013 (Issued on March 1, 2011).
 91. P. Kar, K. Wang, and H. Liang, *Electrochim. Acta*, **53**, No. 16: 5084 (2008).
 92. О. Кубашевский, Б. Гопкинс, *Окисление металлов и сплавов* (Москва: Металлургия: 1965) (пер. с англ.).
 93. I. G. Ritche and A. Atrens, *J. Nucl. Mater.*, **67**, No. 3: 254 (1977).

REFERENCES

1. L. M. Howe and W. R. Thomas, *J. Nucl. Mater.*, **2**, No. 3: 248 (1960).
2. H. Richter, P. Wincierz, K. Anderko, and U. Zwicker, *J. Les. Com. Met.*, **4**, No. 3: 252 (1962).
3. X. Lin, *J. Eng. Matert. Technol.*, **122**, No. 1: 42 (1999).
4. C. N. Tomé, P. J. Maudlin, R. A. Lebensohn, and G. C. Kaschner, *Acta Mater.*, **49**, No. 15: 3085 (2001).
5. M. Niinomi, *Int. J. Fatigue*, **29**, No. 6: 992 (2007).
6. D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato, and T. Yashiro, *Mater. Sci. Eng. A*, **243**, Nos. 1–2: 244 (1998).
7. B. Cox, *J. Nucl. Mater.*, **336**, Nos. 2–3: 331 (2005).
8. D. L. Douglass, *The Metallurgy of Zirconium* (Vienna: International Atomic Energy Agency: 1971).
9. L. Saldaña, A. Méndez-Vilas, L. Jiang, M. Multigner, J. L. González-Carrasco, M. T. Pérez-Prado, M. L. González-Martín, L. Munuera, and N. Vilaboa, *Biomater.*, **28**, No. 30: 4343 (2007).
10. A. I. Kolpashnikov, A. S. Belousov, and V. F. Maynulov, *Vysokoprochnaya Nerzhavayushchaya Provoloka* [High-Tensile Stainless Wire] (Moscow: Metallurgiya: 1971) (in Russian).
11. *Residual Stresses in Metals and Metal Construction* (Ed. W. R. Osgood) (New York: Reinhold Publishing Corporation: 1954).
12. A. V. Gur'yev and V. I. Vodop'yanov, *Zavodskaya Laboratoriya*, No. 9: 1124 (1971) (in Russian).
13. E. F. Dudarev, *Mikroplasticheskaya Deformatsiya i Predel Tekuchesti Polikristallov* [Microplastic Deformation and Yield Stress of Polycrystals] (Tomsk: Tomsk University: 1988) (in Russian).
14. A. V. Golovin, V. G. Epifanov, A. I. Efimov, A. Yu. Kolomiets, A. L. Sozinov, and V. E. Shevkoplyas, *Ustanovka dlya Opredeleniya Soprotivleniya Mikroplasticheskim Deformatsiyam pri Temperaturakh 20–1000 C*

- [Installation for Determining Microplastic Deformation Resistance at the 20–1000°C Temperatures] (Kiev: 1990) (Prepr./N.A.S. of Ukraine. Inst. for Metal Physics. 1990) (in Russian).
15. G. Gleiter, *Acta Mater.*, **48**, No. 1: 1 (2000).
 16. C. I. Sidorenko, Yu. M. Makogon, and S. M. Voloshko, *Materialoznavstvo Tonkoplivkovikh Nanostruktur. Dyfuziya i Reaktsii* [Materials Science of the Thin-Film Nanostructures] (Kyiv: Naukova Dumka: 2000) (in Ukrainian).
 17. A. P. Shpak, Yu. A. Kunitskiy, and V. I. Lysov, *Klasternye i Nanostrukturnye Materialy* [Cluster and Nanostructure Materials] (Kiev: Akadempriodika: 2002) (in Russian).
 18. K. S. Kumar, H. Van Swygenhoven, and S. Suresh, *Acta Mater.*, **51**, No. 19: 5743 (2003).
 19. K. Lu and J. Lu, *J. Mater. Sci. Technol.*, **15**, No. 3: 193 (1999).
 20. N. R. Tao, M. L. Sui, J. Lu, and K. Lua, *Nanostructured Mater.*, **11**, No. 4: 433 (1999).
 21. G. Liu, J. Lu, and K. Lu, *Mater. Sci. Eng. A*, **286**, No. 1: 91 (2000).
 22. G. Liu, S. C. Wang, X. F. Lou, J. Lu, and K. Lu, *Scr. Mater.*, **44**, Nos. 8–9: 1791 (2001).
 23. Z. B. Wang, N. R. Tao, S. Li, W. Wang, G. Liu, J. Lu, and K. Lu, *Mater. Sci. Eng. A*, **352**, Nos. 1–2: 144 (2003).
 24. N. R. Tao, Z. B. Wang, W. P. Tong, M. L. Sui, J. Lu, and K. Lu, *Acta Mater.*, **50**, No. 18: 4603 (2002).
 25. H. W. Zhang, Z. K. Hei, G. Liu, J. Lu, and K. Lu, *Acta Mater.*, **51**, No. 7: 1871 (2003).
 26. M. Ya, Y. Xing, F. Dai, K. Lu, and J. Lu, *Surf. Coat. Technol.*, **168**, Nos. 2–3: 148 (2003).
 27. X. Wu, N. Tao, Y. Hong, B. Xu, J. Lu, and K. Lu, *Acta Mater.*, **50**, No. 8: 2075 (2002).
 28. Z. Ni, X. Wang, J. Wang, and E. Wu, *Physica B*, **334**, Nos. 1–2: 221 (2003).
 29. I. I. Mukhanov and Yu. M. Golubev, *Vestnik Mashinostroeniya*, No. 11: 52 (1966) (in Russian).
 30. V. A. Kotko, G. I. Prokopenko, and S. A. Firstov, *Fizika Metallov i Metallovedenie*, **37**, No. 2: 444 (1974) (in Russian).
 31. A. I. Markov, A. M. Churaev, and V. N. Kalenov, *Vestnik Mashinostroeniya*, No. 5: 75 (1977) (in Russian).
 32. I. G. Polotskiy, A. Ya. Nedoseka, and G. I. Prokopenko, *Avtomaticheskaya Svarka*, No. 5: 74 (1974) (in Russian).
 33. V. G. Stepanov, E. Sh. Statnikov, M. I. Klestov, and E. M. Shevtsov, *Tekhnologiya Sudostroeniya*, No. 7: 32 (1974) (in Russian).
 34. Y. Wei, C. Zhu, and X. Wu, *Sci. China: G*, **47**: 86 (2004).
 35. M. Sato, N. Tsuji, Y. Minamino, and Y. Koizumi, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **5**, Nos. 1–2: 145 (2004).
 36. R. Kapoor, A. Sarkar, J. Singh, I. Samajdar, and D. Raabe, *Scr. Mater.*, **74**: 72 (2014).
 37. M. Tane, T. Nakano, S. Kuramoto, M. Niinomi, N. Takesue, and H. Nakajima, *Acta Mater.*, **61**, No. 1: 139 (2013).
 38. B. M. Mordyuk, H. I. Prokopenko, I. O. Skyba, N. I. Khripta, P. E. Rudoy, and O. O. Dryn', *Prystriy dlya Ul'trazvukovoyi Obrobky Poverkhni Dougomirnykh Vyrobiv* [Device for Ultrasonic Machining of Two-Dimensional

- Prods' Surfaces]: Patent of Ukraine # 86299 (Published April 10, 2009) (in Ukrainian).
39. B. N. Mordyuk and G. I. Prokopenko, *J. Sound Vib.*, **308**, Nos. 3–5: 855 (2007).
 40. B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, M. O. Vasylyev, and M. O. Iefimov, *Mater. Sci. Eng. A*, **458**: 253 (2007).
 41. B. N. Mordyuk, M. O. Iefimov, G. I. Prokopenko, T. V. Golub, and M. I. Danylenko, *Surf. Coat. Technol.*, **204**, Nos. 9–10: 1590 (2010).
 42. B. N. Mordyuk, M. O. Iefimov, K. E. Grinkevych, A. V. Sameljuk, and M. I. Danylenko, *Surf. Coat. Technol.*, **205**, Nos. 23–24: 5278 (2011).
 43. H. Huang, J. Ding, and P. G. McCormick, *Mater. Sci. Eng. A*, **216**, Nos. 1–2: 178 (1996).
 44. C. S. Gorelik, Yu. A. Skakov, and L. N. Rastorguev, *Rentgenograficheskii i Ehlektronno-Opticheskii Analiz [X-Ray and Electron-Optical Analysis]* (Moscow: MISiS: 1994) (in Russian).
 45. P. Jiang, Q. Wei, Y. S. Hong, J. Lu, and X. L. Wu, *Surf. Coat. Technol.*, **202**, No. 3: 583 (2007).
 46. B. N. Mordyuk and G. I. Prokopenko, *Mater. Sci. Eng. A*, **437**, No. 2: 396 (2006).
 47. K. Y. Zhu, A. Vassel, F. Brisset, K. Lu, and J. Lu, *Acta Mater.*, **52**, No. 14: 4101 (2004).
 48. A. I. Dekhtyar, B. N. Mordyuk, D. G. Savvakina, V. I. Bondarchuk, I. V. Moiseeva, and N. I. Khripta, *Mater. Sci. Eng. A*, **641**: 348 (2015).
 49. F. Gerspach, N. Bozzolo, and F. Wagner, *Scr. Mater.*, **60**, No. 4: 203 (2009).
 50. L. Jiang, M. T. Pérez-Prado, P. A. Gruber, E. Arzt, O. A. Ruano, and M. E. Kassner, *Acta Mater.*, **56**, No. 6: 1228 (2008).
 51. S. S. Gorelik, L. N. Rastorguev, and Yu. A. Skakov, *Rentgenograficheskii i Elektroopticheskii Analiz: Prilozheniya [X-Ray and Electron-Optical Analysis: Application]* (Moscow: Metallurgizdat: 1970) (in Russian).
 52. B. N. Mordyuk, O. P. Karasevskaya, G. I. Prokopenko, and N. I. Khripta, *Surf. Coat. Technol.*, **210**: 54 (2012).
 53. R. A. Lebensohn, M. I. González, C. N. Tomé, and A. A. Pochettino, *J. Nucl. Mater.*, **229**: 57 (1996).
 54. G. I. Prokopenko, M. A. Vasylyev, B. N. Mordyuk, V. S. Skorodzievskiy, and N. S. Mashovets, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **28**, No. 6: 781 (2006) (in Russian).
 55. B. K. Kad, J.-M. Gebert, M. T. Perez-Prado, M. E. Kassner, and M. A. Meyers, *Acta Mater.*, **54**, No. 16: 4111 (2006).
 56. Y. B. Wang, M. Louie, Y. Cao, X. Z. Liao, H. J. Li, S. P. Ringer, and Y. T. Zhu, *Scr. Mater.*, **62**, No. 4: 214 (2010).
 57. M. Wen, G. Liu, J. Gu, W. Guan, and J. Lu, *Surf. Coat. Technol.*, **202**, No. 19: 4728 (2008).
 58. N. I. Khripta, B. N. Mordyuk, O. P. Karasevskaya G. I. Prokopenko, and I. A. Skiba, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **30**: 369 (2008) (in Russian).
 59. E. Sukedai, D. Yoshimitsu, H. Matsumoto, H. Hashimoto, and M. Kiritani, *Mater. Sci. Eng. A*, **350**, Nos. 1–2: 133 (2003).
 60. Y. Choi, E. J. Shin, and H. Inoue, *Physica B*, **385–386**, No. 1: 529 (2006).
 61. M. Hoseini, A. Shahryari, S. Omanovic, and J. A. Szpunar, *Corros. Sci.*, **51**, No. 12: 3064 (2009).
 62. Z. Pu, S. Yang, G.-L. Song, O. W. Dillon Jr., D. A. Puleo, and I. S. Jawahir, *Scr. Mater.*, **65**, No. 6: 520 (2011).

63. V. Randle and B. Ralph, *Proc. R. Soc. A*, **415**: 239 (1988).
64. N. Bozzolo, G. Sawina, F. Gerspach, K. Sztwiertnia, A. D. Rollett, and F. Wagner, *Mater. Sci. Forum*, **558–559**: 863 (2007).
65. B. S. Lee, M. H. Kim, S. K. Hwang, S. I. Kwun, and S. W. Chae, *Mater. Sci. Eng. A*, **449–451**: 1087 (2007).
66. X. Y. Zhang, M. H. Shi, C. Li, N. F. Liu, and Y. M. Wei, *Mater. Sci. Eng. A*, **448**, Nos. 1–2: 259 (2007).
67. B. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, Y. V. Milman, M. O. Iefimov, and A. V. Sameljuk, *Mater. Sci. Eng. A*, **563**: 138 (2013).
68. B. M. Mordyuk, *Zakonomirnosti Strukturoutvorenniya ta Kinetika Deformatsiynykh Protseviv u Metalevykh Materialakh pry Kombinovanykh Vplyvakh iz Zastosuvannyam Ul'trazvuku* [Regularities of Structural Formation and Kinetics of Deformation Processes in Metallic Materials under Complex Ultrasonic Effects] (Thesis of Dissert. for Dr. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: G.V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S.U.: 2012) (in Ukrainian).
69. A. V. Belotskiy, V. N. Vinnichenko, and I. M. Mukha, *Ul'trazvukovoe Uprochnenie Metallov* [Ultrasonic Metal Hardening] (Kiev: Tekhnika: 1989) (in Russian).
70. K. Lu and J. Lu, *Mater. Sci. Eng. A*, **375–377**: 38 (2004).
71. M. A. Vasylyev, G. I. Prokopenko, and V. S. Filatova, *Uspehi Fiziki Metallov*, **5**: 345 (2004).
72. B. N. Morduyk, O. P. Karasevskaya, and G. I. Prokopenko, *Mater. Sci. Eng. A*, **559**: 453 (2013).
73. G. I. Prokopenko, T. V. Golub, O. N. Kashevskaya, B. N. Mordyuk, N. A. Efimov, and V. G. Bezkorovaynyy, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **28**, No. 2: 151 (2006).
74. A. M. Sulima and M. I. Evstigneev, *Kachestvo Poverkhnostnogo Sloya i Ustalostnaya Prochnost' Detaley iz Zharoprochnykh i Ti Splavov* [Quality of Surface Layer and Fatigue Strength of Elements of Heat-Resisting and Ti Alloys] (Moscow: Mashinostroenie: 1974) (in Russian).
75. N. I. Khripta, G. I. Prokopenko, B. N. Mordyuk, O. P. Karasevskaya, and I. A. Skiba, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **30**, No. 8: 1065 (2008) (in Russian).
76. H. Gleiter and E. Hornbogen, *Uprochnenie pri Obrazovanii Tverdykh Rastvorov i Dispersionnom Tverdenii* [Strengthening during Formation of Solis Solutions and Dispersion Hardening] (Moscow: Metallurgiya: 1986).
77. G. K. Dey, R. Tewari, S. Banerjee, G. Jyoti, S. C. Gupta, K. D. Joshi, and S. K. Sikka, *Acta Mater.*, **52**, No. 18: 5243 (2004).
78. V. I. Trefilov, V. F. Moiseev, and E. P. Pechkovskiy, *Deformatsionnoe Uprochnenie i Razrushenie Polikristallicheskikh Metallov* [Deformation Strengthening and Fracture of Polycrystalline Metals] (Kyiv: Naukova Dumka: 1989) (in Russian).
79. A. Kelly and R. B. Nicholson, *Precipitation Hardening* (Oxford, NY: Pergamon Press: 1963).
80. E. Eisenbarth, D. Velten, M. Müller, R. Thull, and J. Breme, *Biomater.*, **25**, No. 26: 5705 (2004).
81. Y. H. Jeong, H. G. Kim, D. J. Kim, B. K. Choi, and J. H. Kim, *J. Nucl. Mater.*, **323**, No. 1: 72 (2003).
82. Y. Lin, J. Lu, L. Wang, T. Xu, and Q. Xue, *Acta Mater.*, **54**, No. 20: 5599 (2006).
83. X. P. Jiang, X. Y. Wang, J. X. Li, D. Y. Li, C.-S. Man, M. J. Shepard, and T. Zhai, *Mater. Sci. Eng. A*, **429**, Nos. 1–2: 30 (2006).

84. I. Roy, H. W. Yang, L. Dinh, I. Lund, J. C. Earthman, and F. A. Mohamed, *Scr. Mater.*, **59**, No. 3: 305 (2008).
85. I. A. Petel'guzov, *Fiziko-Khimicheskaya Mekhanika Materialov*, **36**, No. 5: (2000) (in Russian).
86. P. Peyre, X. Scherpereel, L. Berthe, C. Carboni, R. Fabbro, G. Béranger, and C. Lemaitre, *Mater. Sci. Eng. A*, **280**, No. 2: 294 (2000).
87. U. Trdan and J. Grum, *Corros. Sci.*, **59**: 324 (2012).
88. H. Lee, D. Kim, J. Jung, Y. Pyoun, and K. Shin, *Corros. Sci.*, **51**, No. 12: 2826 (2009).
89. *Binary Alloy Phase Diagrams* (Ed. T. B. Massalski) (Materials Park, OH: American Society of Metals International: 1990).
90. G. Hunter, S. C. Jani, and V. Pawar, *Method of Surface Oxidizing Zirconium and Zirconium Alloys and Resulting Product*: US Patent # 7,896,926: No. 12277013 (Issued on March 1, 2011).
91. P. Kar, K. Wang, and H. Liang, *Electrochim. Acta*, **53**, No. 16: 5084 (2008).
92. O. Kubaschewski and B. E. Hopkins, *Oxidation of Metals and Alloys* (Butterworths: University of Michigan: 1967).
93. I. G. Ritche and A. Atrens, *J. Nucl. Mater.*, **67**, No. 3: 254 (1977).

^{*}*G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics, N.A.S. of Ukraine,
36 Academician Vernadsky Blvd.,
UA-03680 Kyiv-142, Ukraine*

¹ TABLE 1. Characteristics of materials at issue.

² Fig. 1. Scheme of UIT surface in additionally strained state 1—holder, 2—specimen, 3—pins, 4—ultrasonic horn, 5—impact head. Dimensions of surface layer before (d_0 , h_0) and after (d_p , h_p) UIT process.

³ Fig. 2. Pole figures (0002) samples of Zr-1% Nb (a) and Zr-2.5% Nb (σ) alloys in the initial state (1—rolling + release) and after UIT for 240 s (2).

⁴ Fig. 3. TEM observations of dislocation structures in Zr-1% Nb alloy in the annealed condition (a), UIT after 30 s ($\bar{\epsilon} = 0.18$) (σ) and 60 s ($\bar{\epsilon} = 0.34$) (ϵ , ϱ); TEM observations and the grain size after UIT 120 s ($\bar{\epsilon} = 0.59$) (∂ , e) and 240 s ($\bar{\epsilon} = 0.86$) (ϵ , κ).

⁵ Fig. 4. Dislocation structure of Zr-2.5% Nb alloy after UIT (a - ϵ) during 30 s (deformation degree $\bar{\epsilon} = 0.22$). The microstructure after UIT (ϵ - e) at higher $\bar{\epsilon} = 0.79$. Disperse ω -allocation in the β -phase grains and ω -phase reflexes at the electron diffraction picture (ϱ , ∂).

⁶ Fig. 5. Dislocation structure of Zr-18% Nb alloy after UIT for 60 s to $\bar{\epsilon} \sim 0.35$ (σ) compared to initial state (a), and Zr-18% Nb-31% Ti in the initial state (ϵ) and after UIT to $\bar{\epsilon} \sim 0.35$ (ϱ).

⁷ Fig. 6. Microplastic deformation resistance dependencies on condition of the material in Zr-1% Nb (1), Zr-2.5% Nb (2) and Zr-18% Nb-31% Ti (3) alloys.

⁸ Fig. 7. Dependencies of plastic deformation in surface layer γ_p from a given strain γ for steels 12X18H10T (1), 14X17H2 (2), and alloys Zr-1% Nb (3, 4), Zr-2.5% Nb (5, 6), and Zr-18% Nb-31% Ti (7, 8) after dragging (3, 5, 7) and after UIT (4, 6, 8).

⁹ Fig. 8. Dependencies of microhardness for (a) h.c.p. Zr-1% Nb (curve 1) and Zr-2.5% Nb (curve 2), and (σ) b.c.c. Zr-18% Nb (curve 1) and Zr-18% Nb-31% Ti (curve 2) alloys on duration of UIT.

¹⁰ Fig. 9. Corrosive curves for h.c.p. Zr-1% Nb (curve 1) and b.c.c. Zr-18% Nb-31% Ti (curve 2) alloys in the initial state.

¹¹ Fig. 10. Change in corrosion potential (a) and passivation region width (σ) for zirconium alloys depending on operation mode UIT.

¹² Fig. 11. SEM images of the surface (a - ϵ) and the concentration of components on the surface of the alloy Zr-1% Nb (ϱ) in the initial state (a) after UIT in argon (σ) and air (ϵ) with a duration of processing 120 s.

¹³ Fig. 12. SEM images of the surface (a - ϵ) and the concentration of components on the surface of alloy Zr-18% Nb-31% Ti (ϱ) in the initial state (a) after UIT in argon (σ) and in the air (ϵ) with processing duration of 120 s.