

МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОВЕРХНОСТИ И ПЛЁНКИ

PACS numbers: 43.35.+d, 68.37.Lp, 81.07.-b, 81.65.Kn, 81.65.Ps, 81.65.Rv

Структурная зависимость коррозионных свойств сплава Zr–1,0% Nb в соляном растворе

Б. Н. Мордюк, О. П. Карасевская, Н. И. Хрипта, Г. И. Прокопенко, М. А. Васильев

*Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова НАН Украины,
бульв. Акад. Вернадского, 36,
03680, ГСП, Киев-142, Украина*

Изучено коррозионное поведение сплава Zr–1,0% Nb после ультразвуковой ударной обработки (УЗУО). С помощью рентгеновского и электронно-микроскопического анализов показано, что с ростом степени деформации при УЗУО в поверхностном слое происходит существенное измельчение зёрненной структуры (до ≈ 100 –150 нм), усиление базисной текстуры и формирование сжимающих остаточных напряжений (до 550 МПа). Указанные структурные факторы ведут к возрастанию микротвёрдости поверхностного слоя до 2,9 ГПа. С помощью рентгеноспектрального анализа установлено, что степень насыщения поверхностного слоя кислородом при УЗУО и прочность оксидных плёнок, формирующихся в растворе NaCl, зависят от среды, используемой при УЗУО (воздух или аргон). Насыщение кислородом поверхностного слоя в процессе УЗУО на воздухе способствует образованию толстых оксидных плёнок ZrO₂ на поверхности образца. Коррозионные испытания в 3,5% -водном растворе NaCl с использованием измерений потенциалов открытой цепи и динамически изменяющихся потенциалов показали определяющую роль оксидных пассивационных плёнок в повышении коррозионной стойкости сплава Zr–1,0% Nb.

Вивчено корозійну поведінку ступу Zr–1,0% Nb після ультразвукового ударного оброблення (УЗУО). Рентгенівський та електронно-мікроскопічний аналізи показали, що відбувається істотне подрібнення зеренної структури (до ≈ 100 –150 нм), посилення базисної текстури і формування залишкових напружень стиснення (до 550 МПа) в поверхневому шарі зі зростанням ступеня деформації при УЗУО. Зазначені структурні чинники ведуть до зростання микротвердості поверхневого шару до 2,9 ГПа. За допомогою рентгеноспектрального аналізу з'ясовано, що ступінь насичення поверхневого шару киснем при УЗУО і міцність оксидних плівок, які формуються в розчині NaCl, залежать від середовища, що використовується при УЗУО (повітря чи аргон). Насичення киснем поверхневого шару в

процесі УЗУО на повітрі сприяє утворенню товстих оксидних плівок ZrO_2 на поверхні зразка. Корозійні випробування в 3,5% -водному розчині NaCl з використанням вимірювань потенціалів відкритого ланцюга і динамічно змінюваних потенціалів показали визначальну роль оксидних пасиваційних плівок у підвищенні корозійної стійкості сплаву Zr–1,0% Nb.

The corrosion behaviour of Zr–1% Nb is studied after ultrasonic impact treatment (UIT). As shown using X-ray diffraction analysis and transmission electron microscopy, the significant refinement of a grain structure (up to ≈ 100 –150 nm) and the reinforcement in the basal texture occur in the surface layer with increasing deformation during the UIT process. Compressive residual stresses (up to 550 MPa) are also registered in the surface layer at UIT. These structural factors lead to an increase in the microhardness of the surface layer up to 2.9 GPa. As shown using energy dispersive X-ray analysis, the degree of oxygen saturation into the surface layer at UIT and strength of oxide films formed in the NaCl solution depend on the environment used at the UIT processing (air or argon). Higher oxygen saturation into the surface layer at the air UIT process promotes formation of thicker ZrO_2 oxide films on the specimen surface. Corrosion tests in 3.5% NaCl water solution with using open circuit potential and dynamically changed potential schemes show a determining role of the oxide passivation film in the enhanced corrosion resistance of Zr–1% Nb alloy.

Ключевые слова: ультрадисперсная зёрненная структура, текстура, коррозионная стойкость, цирконий-ниобиевые сплавы, ультразвуковая ударная обработка.

(Получено 8 апреля 2014 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

Сплавы системы Zr–Nb обладают высокой коррозионной стойкостью при повышенных температурах, что наряду с довольно высокой механической прочностью и малым радиусом захвата тепловых нейтронов обуславливает их широкое применение в качестве конструкционных материалов в атомной энергетике [1]. В последнее время сплавы этой системы стали также привлекать внимание исследователей еще и с другой точки зрения. В целом ряде недавних работ показано, что цирконий, ниобий, тантал и титан характеризуются наибольшей биосовместимостью по сравнению с другими металлами [2–4]. Поэтому сплавам из этих металлов уделяется повышенное внимание, как перспективным материалам для производства медицинских имплантатов. Среди причин повышенной коррозионной стойкости в биологических средах немаловажным является высокое сродство ряда металлов к кислороду, а также значительные прочностные и защитные свойства оксидных пленок на их поверхности [5]. В ряде работ показано, что увеличение со-

держания кислорода способствует образованию ультрадисперсных зеренных структур [6, 7], формированию оксидов [8] и возрастанию твердости [6–8].

В литературе приведены данные о положительном влиянии уменьшения размера зерен на антикоррозионные свойства никеля [9], аустенитных сталей [10, 11], титановых [12] и циркониевых [13, 14] сплавов. Вопросы, связанные с влиянием зеренной структуры, фазового состава и типа кристаллической решетки α - и β -сплавов циркония обсуждались в [14]. Показано, что ГПУ-сплавы циркония являются более стойкими к коррозии по сравнению с ОЦК-сплавами, хотя эти отличия почти нивелируются при существенном уменьшении размеров зерен во время интенсивной пластической деформации (ИПД). Формирование в поверхностных слоях материалов ультрадисперсных зеренных структур и остаточных сжимающих напряжений при ультразвуковой ударной обработке (УЗУО) ведет к возрастанию коррозионной стойкости за счет высокой доли границ зерен, которые способствуют быстрому формированию защитных оксидных пленок [11, 14–16]. Изучению массопереноса и механохимических реакций в поверхностных слоях металлических материалов при УЗУО посвящен ряд ранних [17] и недавних [8] работ. Прочностные характеристики поверхностных слоев, подвергнутых ИПД или другим высокоэнергетическим воздействиям (лазерная и/или электроискровая обработка), зависят от температуры и диффузионных процессов в них, а также среды, в которой выполняется обработка поверхности.

В данной работе представлены результаты исследования коррозионного поведения сплава Zr-1% Nb, поверхностный слой которого был деформирован с помощью УЗУО и характеризовался повышенным содержанием кислорода наряду с ультрадисперсной зеренной структурой.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной работе исследован сплав Zr-1% Nb следующего химического состава (в % вес.): Nb — 1,0, Fe — 0,15, O — <0,16, Hf — <0,01, остальное — Zr. Из пластины, подвергнутой холодной прокатке, вырезались цилиндрические образцы диаметром 10 мм и толщиной 5 мм (рис. 1, а). После вакуумного ($1,33 \cdot 10^{-3}$ Па) отжига при $T = 700^\circ\text{C}$ в течение 0,5 часа, который позволял устранить остаточные напряжения и обеспечивал протекание начальных стадий первичной рекристаллизации без значительного возрастания размера зерна [18], структура состояла, в основном, из зерен α -фазы размером порядка 10–15 мкм и незначительного количества дисперсных частиц β -фазы субмикронных размеров ($\leq 2\%$ по объему), расположенных преимущественно в тройных стыках границ зерен.

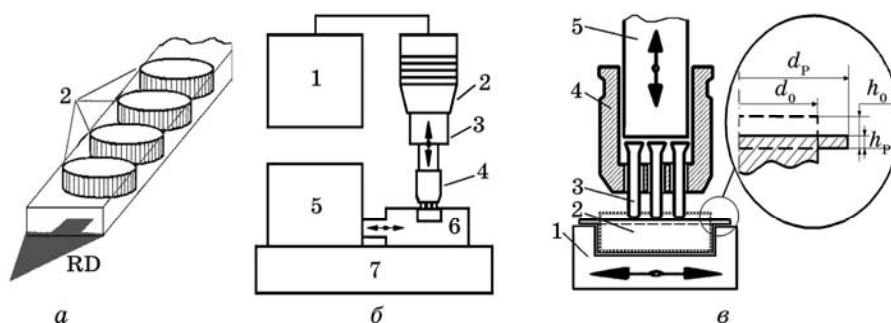


Рис. 1. Схема вырезки обрабатываемых образцов (*а*); схема установки (*б*): оборудование для УЗУО состоит из ультразвукового генератора (1), ультразвукового инструмента (2) ударной головки (3) бойков (4), низкочастотного генератора (5) держателя образца (6) опорной плиты (7); схема узла нагружения (*в*): держатель (1), образец (2), бойки (3), ударная головка (4), УЗ концентратор (5). Вставка на (*в*) показывает параметры поверхностного слоя до (d_0, h_0) и после (d_p, h_p) обработки.

Деформирование с помощью УЗУО выполняли на установке (рис. 1, б), детально описанной в [15, 16, 19, 20]. Ударное контактно-сдвиговое воздействие обеспечивалось стержневыми бойками, расположенными в ударной головке (рис. 1, в), при одновременном возвратно-поступательном смещении держателя образца. Соотношение нормальной и сдвиговой скоростей бойков при ударе выдерживалось одинаковым с помощью поддержания постоянными соответствующих частот и амплитуд смещения торца ультразвукового концентратора (частота $f_{US} = 21,7$ кГц и амплитуда $A_{US} = 22$ мкм) и держателя образца (частота $f_{LFV} = 25$ Гц и амплитуда $A = 19$ мм). Равенство нормальной ($v^\perp = v_{us} = 2\pi f_{US} A_{US} = 2,99$ м/с) и сдвиговой ($v^\parallel = v_{lfv} = 2\pi f_{LFV} A = 2,98$ м/с) скоростей бойка при ударе позволяет считать, что удары идентичны наклонным ударам о поверхность образца [21], позволяющим существенно снизить конечную шероховатость обработанной поверхности. Режимы обработки приведены в табл. 1.

Максимальная деформация достигается в поверхностном слое образца, которую в данной работе оценивали по изменению геометрических размеров деформированного слоя (рис. 1, в) [11, 15, 16]:

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

где $\varepsilon_1 = (h_0 - h_p)/h_0$, $\varepsilon_2 = \varepsilon_3 = (d_0 - d_p)/d_0$ — главные деформации, h_0 и d_0 — исходные размеры образца и h_p и d_p — размеры образца после обработки.

Деформационный разогрев поверхностного слоя ΔT оценивался с учетом работы деформации A_D , микротвердости, приближенно рав-

ТАБЛИЦА 1. Параметры процесса ультразвуковой обработки.

Обработка	Длительность обработки, с	Эффективная деформация $\bar{\varepsilon}$	Температурный режим ΔT согласно (2), К
УЗУО-05	30	0,18	65
УЗУО-1	60	0,34	150
УЗУО-2	120	0,6	255
УЗУО-4	240	0,86	358

ной утроенному пределу текучести $H_{\mu} \cong 3\sigma_T$, степени деформации $\bar{\varepsilon}$, удельной теплоемкости деформированного металла $C_V = 0,28$ кДж/(кг·К), его плотности $\rho = 6527$ кг/м³ и массы материала m в зоне деформации, а также коэффициента выхода тепла при пластической деформации $\eta \cong 0,9$ [15, 16, 22]:

$$\Delta T = (C_V m \rho)^{-1} \eta A_D = (C_V m \rho)^{-1} \eta \iiint_V \sigma_T \bar{\varepsilon} d\varepsilon. \quad (2)$$

Структура и текстура поверхностных слоев сплава толщиной 10–20 мкм после УЗУО изучены с помощью рентгеновского фазового анализа (ДРОН-3М с излучением CuK_{α}) и трансмиссионной электронной микроскопии (микроскоп СХ-II JEM 100). Для определения локального химического состава поверхностного слоя после УЗУО на воздухе и в среде аргона использовали растровый электронный микроскоп JSM 6490LV (Jeol, Япония) с беззотным энергодисперсионным анализатором (ЕДА) INCA Energy 450XT. Измерения микротвердости выполнены на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор Виккерса 100 г. Коррозионное поведение образцов исследовано в 3,5% водном растворе NaCl по схеме открытой электролитической ячейки (регистрация с помощью нормального серебряного электрода временной зависимости потенциала коррозии), а также потенциодинамическим методом с использованием насыщенного каломельного электрода (SCE) и платиновой пластины в качестве измерительного и сравнительного электродов (измерение тока коррозии в интервале задаваемых потенциалов). Для характеристики коррозионных свойств образцов были измерены и оценены следующие величины: потенциал открытой цепи E_{OC} в зависимости от времени пребывания в агрессивной среде, потенциал коррозии E_C , ток коррозии i_C , потенциал разрушения окисной пленки E_{BD} и ширина области пассивации ΔE_p .

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 2 показаны рентгенограммы образцов сплава Zr-1% Nb

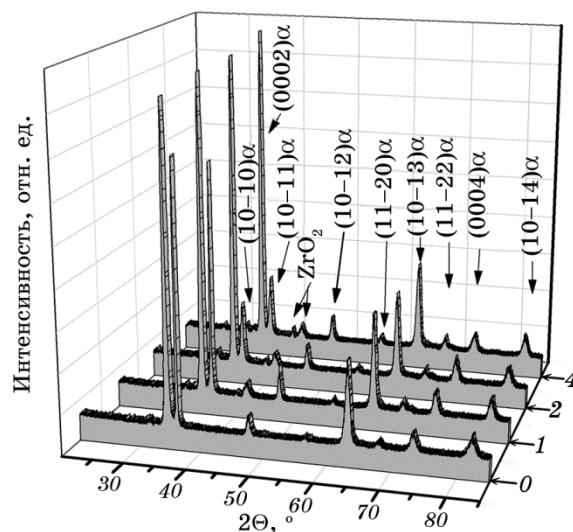


Рис. 2. Рентгенограммы образцов сплава Zr-1% Nb в отожженном после прокатки состоянии (0) и УЗУО в течение 60 с (1), 120 с (2) и 240 с (4).

после исходной термомеханической обработки и УЗУО, выполненной в течение различного времени. Видно, что образованная при прокатке базисная текстура сплава проявляется даже после примененной термообработки (дифрактограмма 0) — соотношение интенсивностей линий $(0002)_\alpha$ и $(10-11)_\alpha$ равно 1,57 в отличие от табличных данных (0,27). УЗУО приводит к уширению, смещению и перераспределению интенсивностей рентгеновских отражений. Следует также отметить появление слабых рефлексов, соответствующих угловым положениям линий оксида ZrO_2 . Постепенное уширение рентгеновских максимумов с ростом времени УЗУО свидетельствует об уменьшении размеров областей когерентного рассеивания и/или возрастании микроискажений решетки. Это подтверждается также данными электронной микроскопии (рис. 4). Смещение линий в сторону меньших углов дифракции связано со значительными сжимающими напряжениями в поверхностном слое после УЗУО. Оценки этих макронапряжений по смещению дифракционных линий дают величину порядка 550 МПа.

Рисунок 3 демонстрирует полюсные фигуры (0002) для отожженного и деформированного образцов. Видно, что УЗУО приводит к росту интенсивности базисной текстуры, что указывает на разворот большинства базисных плоскостей параллельно поверхности образца. Это подтверждается также оценками изменения соотношений линий $(0002)_\alpha$ и $(10-11)_\alpha$ на рентгенограммах (рис. 2) отожженного образца и образцов, обработанных с помощью УЗУО в течение 120 и 240 с (соответственно 1,57, 2,86 и 4,54 по сравнению с

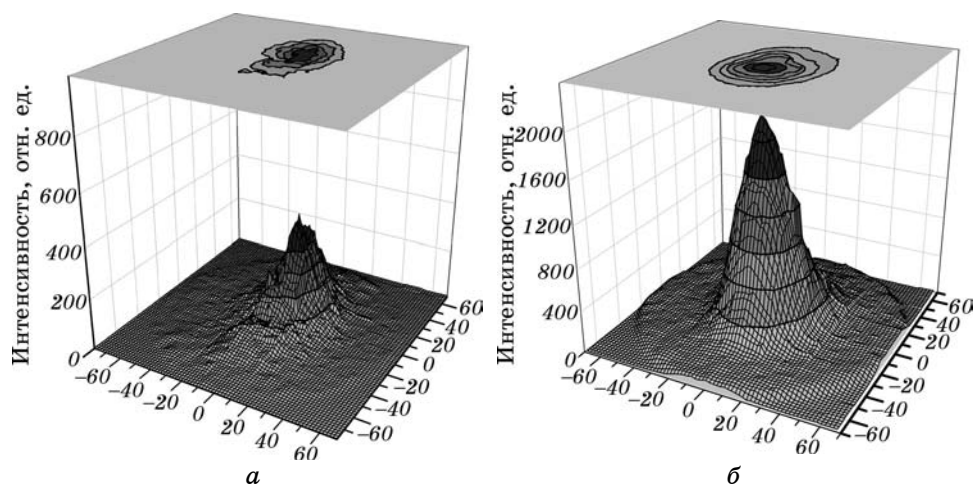


Рис. 3. Полюсные фигуры (0002) сплава Zr-1% Nb в отожженном после прокатки состоянии (а) и после УЗУО в течение 240 с (б).

табличными данными — 0,27).

Результаты ПЭМ-исследований дислокационных/зеренных структур в поверхностном слое образцов сплава Zr-1% Nb после отжига и последующей УЗУО показаны на рис. 4. Релаксационная термическая обработка после предварительной холодной прокатки существенно уменьшает общую плотность дислокаций и способствует образованию тонких и четких границ (рис. 4, а), что свидетельствует о начале первичной рекристаллизации. Картина электронной дифракции становится типичной для крупнозернистого материала. Однако можно говорить о сохранении текстуры прокатки. Наблюдаемая устойчивость текстуры прокатки согласуется с литературными данными. В работе [23] описана более высокая стабильность текстуры при рекристаллизации сильно деформированных (до 80%) образцов низколегированного сплава циркония по сравнению с образцами, подвергнутыми малой степени деформации, в которых рекристаллизационное зарождение новых зерен на границах ведет к изменению текстуры.

ИПД при УЗУО вызывает на начальных стадиях деформирования интенсивное двойникование [25], сопровождающееся разворотом базисных плоскостей параллельно поверхности с образованием базисной текстуры (рис. 2, 3). Также существенно увеличивается плотность дислокаций, которые с ростом степени деформации перераспределяются, образуя новые субграницы и ячеистые структуры. Затем происходит возрастание разориентировки субграниц, и появление равноосных зерен (рис. 4, б). При степенях деформации поверхностного слоя $e \cong 0,9-1,0$ формируется зеренная структура с

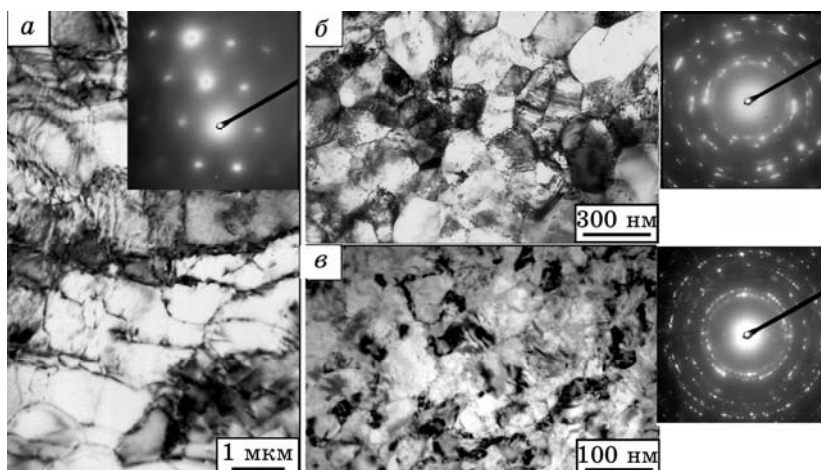


Рис. 4. Структура поверхностного слоя сплава Zr–1% Nb, полученная методом ПЭМ, после отжига прокатанного образца (а) и после УЗУО до степени деформации $e = 0,86$ (б) и $e = 1,0$ (в).

ультрадисперсными равноосными зёрнами со средним размером около 80–150 нм (рис. 4, в).

Обнаруженная последовательность микроструктурной эволюции согласуется с механизмом измельчения зёрен, который сообщался для циркония после высокоскоростной деформации ГПУ-металлов с использованием составного стержня Гопкинсона [22], после обработки поверхностным механическим истиранием [24] или после УЗУО [7, 15, 16, 25].

Сформированная микроструктура, базисная текстура, а также сжимающие остаточные напряжения оказывают упрочняющее действие. Микротвёрдость возрастает постепенно со временем обработки (рис. 5) и демонстрирует тенденцию к насыщению, когда время обработки превышает 60 с, что соответствует степени деформации поверхностного слоя $e = 0,34$.

Известно, что величина микротвёрдости даёт усреднённую информацию о степени упрочнения поверхностного слоя и учитывает действие целого ряда микромеханизмов торможения дислокаций при вдавливании индентора. Возникновение базисной текстуры оказывает упрочняющее действие, поскольку для деформации вдоль оси c ГПУ-решетки требуется активация пирамидальных систем скольжения, которые действуют при больших приложенных напряжениях ($\cong 190$ МПа), чем при деформировании за счёт призматических систем скольжения вдоль наиболее плотноупакованной базисной плоскости ($\cong 118$ МПа) [26]. Сформированный после УЗУО ультрадисперсный слой содержит большую объёмную долю границ зёрен, что существенно изменяет твёрдость и другие механические

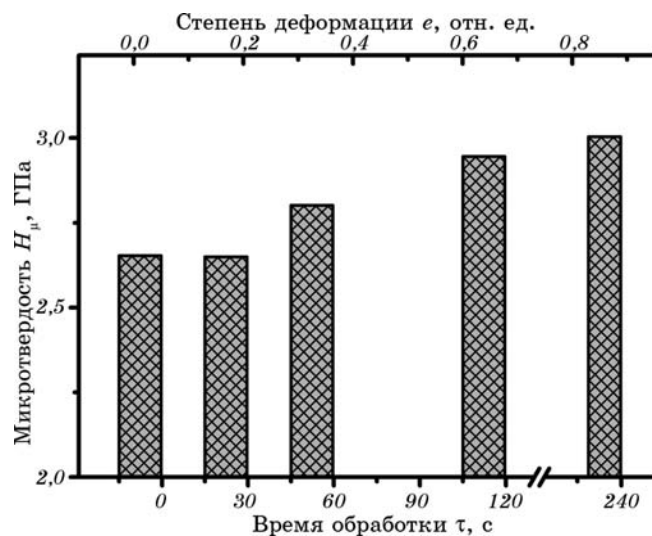


Рис. 5. Изменение микротвердости сплава Zr-1% Nb при возрастании времени УЗУО (степени деформации).

свойства по сравнению с крупнозернистым материалом. Наблюдаемая корреляция возрастания микротвердости (рис. 5) и уменьшения размера зерна в поверхностном слое (рис. 4, б, в) подтверждает тот факт, что работает и зернограничное упрочнение согласно соотношению Холла-Петча. В то же время, упрочнение, вызванное частицами β -фазы, сконцентрированными на границах зерен, незначительно из-за их малой и неизменной в процессе УЗУО объемной доли.

Дополнительными факторами упрочнения является также существенное повышение концентрации кислорода в поверхностном слое, сопровождающееся рассмотренными ниже процессами образования твердого раствора Zr-O и оксидных пленок. Наличием кислорода, сосредоточенного в границах зерен, были объяснены anomalно высокие значения твердости наноразмерных зеренных структур в пленках α -титана, полученных магнетронным напылением в кислородосодержащей среде (4-11 ГПа) [27], или в поверхностных слоях сплава VT1-0 после УЗУО (≈ 7 ГПа) [7].

Временные зависимости потенциалов коррозии E_{oc} образцов сплава Zr-1% Nb после отжига и УЗУО в открытой электролитической ячейке показаны на рис. 6. Потенциал E_{oc} для отожженного образца монотонно возрастает, свидетельствуя о постепенном формировании окисной пленки. С самого начала испытаний кривые E_{oc} образцов после УЗУО возрастают быстрее, чем для отожженного образца, выходя на насыщение $E_{ocн}$, свидетельствующее об установлении равновесия между процессами окисления и восстановления.

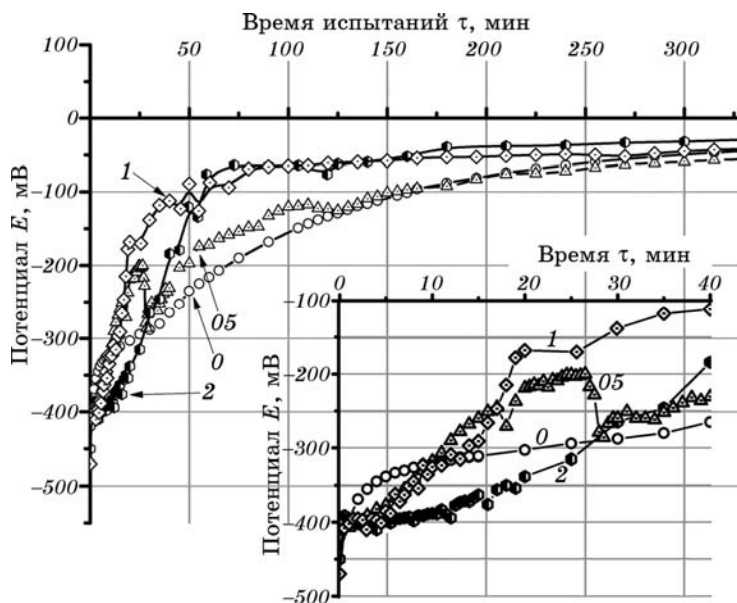


Рис. 6. Изменение электрохимического потенциала в открытой электролитической ячейке со временем пребывания в 3,5% водном растворе NaCl образцов сплава Zr-1% Nb в исходном состоянии (0) и после УЗУО длительностью 30 с (05), 60 с (1), и 120 с (2).

На кривых после УЗУО видно два перегиба, положение которых зависит от времени обработки. Так, на начальных стадиях нахождения обработанных образцов в хлорсодержащем растворе их потенциалы E_{oc} изменяются медленнее, чем потенциал отожженного образца. Такое поведение связано с большей шероховатостью поверхности и большей долей границ зерен в ультрадисперсной зеренной структуре после УЗУО, что способствует активному растворению атомов циркония в агрессивной среде.

С течением времени процесс растворения замедляется, поскольку доминирующую роль начинают играть наличие базисной текстуры и большого числа так называемых «специальных» границ, образованных за счет двойникования [28]. При этом энергия выхода атомов циркония в раствор из плотноупакованных плоскостей и специальных границ с большим числом точек сопряжения значительно возрастает. Повышенное содержание кислорода в поверхностном слое может способствовать более интенсивному формированию оксидов, которые начинают образовывать отдельные области, покрытые пассивирующей окисной пленкой. Это приводит к торможению выхода ионов циркония в раствор, т.е. к ускоренному возрастанию потенциалов обработанных образцов по сравнению с отожженным образцом. При небольшом времени УЗУО (30 с) сфор-

мированный оксидный слой оказывается наименее прочным, и после выдержки в соляном растворе в течение 27 минут происходит его разрушение, сопровождающееся резким падением потенциала до уровня потенциала отожженного образца (см. кривые 0 и 05 на вкладке внизу рис. 6). Установившийся потенциал всех образцов сохраняется почти неизменным при их длительном пребывании в растворе (24 часа). Однако, образцы, обработанные УЗУО в течение 30 с, демонстрируют большую подверженность растворению ($E_{\text{очн}} = -23,5$ мВ), чем исходный образец ($E_{\text{очн}} = -20,5$ мВ) из-за большей шероховатости. Увеличение длительности УЗУО до 60 и 120 с приводит к большим значениям установившихся потенциалов коррозии $E_{\text{очн}} = -19,3$ мВ и $-16,8$ мВ соответственно. Это свидетельствует о большей инертности обработанной поверхности подобно данным, полученным для алюминиевого [29] или титанового [30] сплавов, на поверхности которых после лазерной обработки образовывались оксиды алюминия и титана соответственно.

Электрохимические свойства отожженных и обработанных УЗУО плоских образцов показаны на рис. 7. Результаты потенциодинамической поляризации указывают, что обработанные УЗУО поверхности имеют более высокую устойчивость против коррозии по сравнению с отожженным образцом. Анодная кривая поляризации обработанной УЗУО поверхности смещается в направлении к более низким плотностям тока i_c , что свидетельствует о снижении скорости активного растворения, а также о появлении расширяющихся областей, покрытых оксидными пленками пассивирующего действия. Можно также отметить более интенсивное возрастание

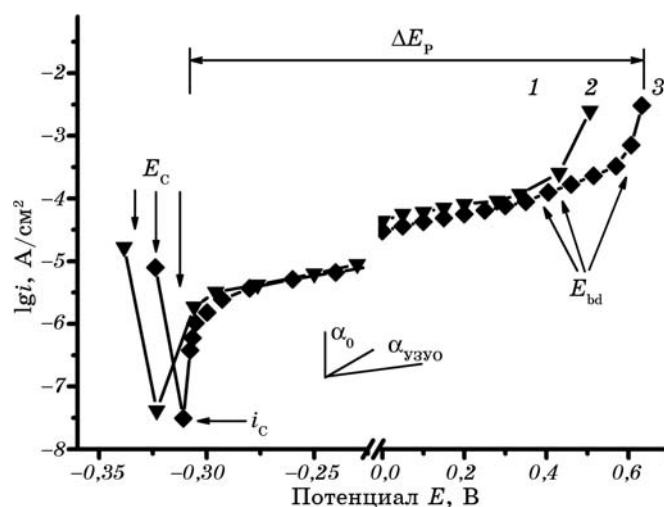


Рис. 7. Потенциодинамические кривые образцов сплава Zr-1% Nb в исходном состоянии (1) и после УЗУО в течение 120 (2) и 240 с (3).

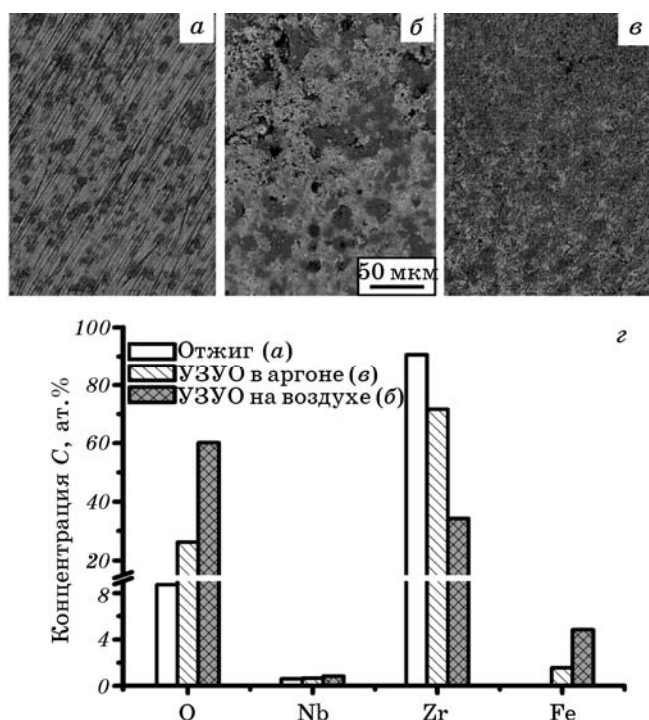


Рис. 8. РЭМ-изображения поверхности (*a–в*) и концентрация (*г*) компонентов сплава (Zr, Nb) и примесей (O, Fe) на поверхности сплава Zr–1% Nb в отожженном состоянии (*a*) и после УЗУО (120 с) на воздухе (*б*) и в аргоне (*в*).

потенциала в области пассивации — угол (α) между осью тока и касательной к поляризационной кривой больше, чем в случае отожженного образца, т.е. происходит ускоренное воссоединение отдельных областей, покрытых оксидами, с образованием непрерывного оксидного слоя высокой плотности. Это также подтверждается ощутимым расширением области пассивации ΔE_p с ростом времени УЗУО (рис. 7), т.е. потенциал разрушения окисной пленки E_{bd} после УЗУО становится более высоким при некотором увеличении потенциала коррозии E_c .

На интенсивность протекания описанных выше процессов оказывает существенное влияние концентрация кислорода в приповерхностном слое. Облегченному проникновению кислорода в материал образца способствуют высокоскоростная ударная деформация при УЗУО, локальный разогрев, формирование большого числа границ зерен в ультрадисперсной зеренной структуре. Согласно бинарной диаграмме системы Zr–O в равновесном состоянии при 200°C в твердом растворе α -Zr может быть растворено до 30 ат.% кислорода [31, 32].

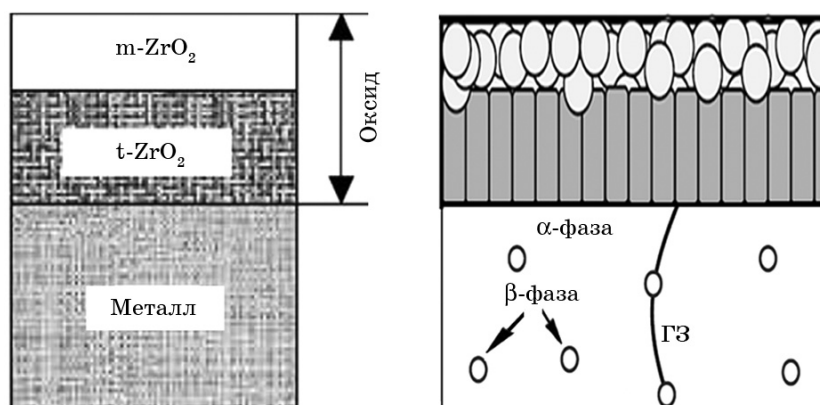


Рис. 9. Схемы оксидных пленок на поверхности образцов (ГЗ — граница зерна).

Данные энергодисперсионного анализа (рис. 8) показывают, что содержание кислорода C_O в обработанной поверхности зависит от среды обработки. При УЗУО в аргоне C_O в три раза меньше, чем после УЗУО на воздухе ($C_O \cong 60\%$), т.е. в последнем случае, кроме твердого раствора Zr–O, на поверхности находится еще слой оксида ZrO_2 . Согласно рентгеноструктурным (рис. 2) и термодинамическим [31] данным наиболее вероятными кристаллическими структурами оксида ZrO_2 являются моноклинная и тетрагональная. Данные работ [5, 15, 31, 33] позволяют ожидать, что после УЗУО на воздухе образуется большая часть тетрагонального оксида $t-ZrO_2$, который является более плотным, прочным и коррозионно-стойким по сравнению с моноклинной модификацией оксида $m-ZrO_2$. Схематически оксидные слои показаны на рис. 9. Оксидные покрытия на сплавах Zr, полученные термообработкой, нашли широкое применение в медицине для обеспечения высокой коррозионной стойкости и длительного срока эксплуатации различных конструкций, имплантатов и биоцистern [34]. Поэтому целенаправленное создание оксидных и нитридных пленок на циркониевых сплавах путем механохимических реакций при УЗУО может быть весьма перспективным.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании выполненного структурного анализа можно отметить наличие четырех причин повышения коррозионной стойкости сплава Zr–1% Nb после УЗУО. Первая причина — это ярко выраженная базисная текстура с параллельным расположением к поверхности образцов наиболее упакованных (базисных) плоскостей

решетки, а также значительная часть специальных границ. Этот вывод согласуется с результатами, полученными для титана коммерческой чистоты, обработанного равноканальным прессованием [35] и прокатанного циркония [36], которые показали доминирующую роль текстуры как фактора, управляющего коррозионными свойствами Ti и Zr.

Второй фактор — ультрадисперсная зеренная структура, также улучшающая устойчивость против коррозии. Намного более высокая доля границ зерен провоцирует более легкое окисление и образование окисной пленки [9, 12]. Теоретическая модель коррозии Zr [13] показывает, что измельчение зерна до наномасштабного уровня может значительно снизить скорость коррозии.

Критичной является также плотность дислокаций. Будучи наиболее высокой в холоднокатаном образце, плотность дислокаций провоцирует некоторое ухудшение потенциала коррозии и понижает величину потенциала разрушения оксидной пленки [15, 37]. В работе [37] устойчивость к коррозии титана была выше в отожженном состоянии по сравнению с деформированным поверхностным слоем после пескоструйной обработки, который характеризовался более высокой плотностью дислокаций. Таким образом, формирование дисперсных зерен, свободных от дислокационных скоплений, является наиболее предпочтительным в смысле высокой коррозионной стойкости.

Еще одним важным фактором является аномальное повышение содержания кислорода после УЗУО на воздухе [8]. Ускоренная диффузия кислорода обусловлена высокими скоростями деформации при ударе [17, 38], локальным деформационным разогревом [15, 16, 22] и наличием большого количества границ. Кислород, образуя твердый раствор в цирконии, вызывает его существенное упрочнение. Насыщение поверхности кислородом ведет к формированию тонкого оксидного слоя, который затрудняет выход атомов циркония на поверхность, предотвращая коррозию. Об ограничивающем действии пленки ZrO_2 на транспорт атомов циркония во внешнюю среду сообщалось также в [33]. Отличительной особенностью результатов данной работы является получение окисных пленок за счет механохимических реакций, протекающих без дополнительного нагрева, а при использовании энергии высокоскоростной интенсивной пластической деформации, создаваемой с помощью УЗУО.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Дуглас, *Металловедение циркония* (Москва: Атомиздат: 1975).
2. N. Stojilovic, E. T. Bender, and R. D. Ramsier, *Prog. Surf. Sci.*, **78**: 101 (2005).
3. L. Saldaña, A. Méndez-Vilas, L. Jiang et al., *Biomaterials*, **28**: 4343 (2007).

4. D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato, and T. Yashiro, *Mater. Sci. Eng. A*, **243**: 244 (1998).
5. Y. H. Jeong, H. G. Kim, D. J. Kim et al., *J. Nucl. Mater.*, **323**: 72 (2003).
6. С. А. Фирстов, Т. Г. Роголь, В. Л. Свечников и др., *Металлофиз. новейшие технол.*, **25**, № 9: 1153 (2003).
7. В. N. Mordyuk and G. I. Prokopenko, *Mater. Sci. Eng. A*, **437**: 396 (2006).
8. М. А. Васильев, В. А. Тиньков, С. М. Волошко и др., *Металлофиз. новейшие технол.*, **34**, № 5: 687 (2012).
9. G. Palumbo, K. T. Aust, E. M. Lehigh et al., *Scr. Mater.*, **38**: 1685 (1998).
10. T. Wang, J. Yu, and B. Dong, *Surf. Coat. Technol.*, **200**: 4777 (2006).
11. В. N. Mordyuk, G. I. Prokopenko, M. A. Vasiliev, and N. A. Iefimov, *Mater. Sci. Eng. A*, **458**: 253 (2007).
12. A. Balyanov, J. Kutnyakova, N. A. Amirkhanova et al., *Scr. Mater.*, **51**: 225 (2004).
13. X. Y. Zhang, M. H. Shi, C. Li et al., *Mater. Sci. Eng. A*, **448**: 259 (2007).
14. Н. И. Хрипта, Б. Н. Мордюк, О. П. Карасевская и др., *Металлофиз. новейшие технол.*, **30**, спец. вып.: 369 (2008).
15. В. N. Mordyuk, O. P. Karasevskaya, G. I. Prokopenko, and N. I. Khripta, *Surf. Coat. Technol.*, **210**: 54 (2012).
16. В. N. Mordyuk, O. P. Karasevskaya, and G. I. Prokopenko, *Mater. Sci. Eng. A*, **559**: 453 (2013).
17. Г. И. Прокопенко, Д. С. Герцрикен, *Массоперенос и подвижность дефектов в металлах при ультразвуковой ударной обработке* (Киев: 1989) (Препр./Институт металлофизики АН УССР. № 1, 1989).
18. V. D. Hiwarkar, S. K. Sahoo, I. Samajdar et al., *J. Nucl. Mater.*, **384**: 30 (2009).
19. В. N. Mordyuk and G. I. Prokopenko, *J. Sound Vibr.*, **308**: 855 (2007).
20. В. N. Mordyuk, Yu. V. Milman, M. O. Iefimov et al., *Surf. Coat. Technol.*, **202**: 4875 (2008).
21. J. O. Peters and R. O. Ritchie, *Mater. Sci. Eng. A*, **319–321**: 597 (2001).
22. В. К. Kad, J.-M. Gebert, M. T. Perez-Prado et al., *Acta Mater.*, **54**: 4111 (2006).
23. F. Gerspach, N. Bozzolo, and F. Wagner, *Scr. Mater.*, **60**: 203 (2009).
24. K. Y. Zhu, A. Vassel, F. Brisset, K. Lu, and J. Lu, *Acta Mater.*, **52**: 4101 (2004).
25. Н. И. Хрипта, Г. И. Прокопенко, Б. Н. Мордюк и др., *Металлофиз. новейшие технол.*, **30**: № 8: 1065 (2008).
26. D. Gloaguen, M. Francois, R. Guillen, and J. Royer, *Acta Mater.*, **50**: 871 (2002).
27. О. Шут, *Закономірності зміцнення полікристалів при переході від мікро до наноструктурного стану* (Дис. ... канд. фіз.-мат. наук) (Київ: Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України: 2013).
28. R. Singh, S. G. Chowdhury, and I. Chattoraj, *Metall. Mater. Trans. A*, **39**, No. 10: 2504 (2008).
29. U. Trdan and J. Grum, *Corrosion Sci.*, **59**: 324 (2012).
30. М. О. Васильев, М. М. Нищенко, В. О. Тиньков, В. С. Філатова, Л. Ф. Яценко, *Металлофиз. новейшие технол.*, **34**, № 2: 255 (2012).
31. *Binary Alloy Phase Diagram* (Ed. T. Massalsky) (Metals Park, OH: American Society of Metals International: 1990).
32. А. Т. Пичугин, О. Г. Лукьяненко, В. М. Ажажа, *Фізико-хімічна механіка матеріалів*, № 5: 43 (2000).

33. V. Y. Gertsman, Y. P. Lin, A. P. Zhilyaev, and J. A. Szipunar, *Philos. Mag. A*, **79**: 1567 (1999).
34. G. Hunter, S. C. Jani, and V. Pawar, *US Patent No. 7,896,926* (2011).
35. M. Hoseini, A. Shahryari, S. Omanovic, and J. A. Szipunar, *Corrosion Sci.*, **51**: 3064 (2009).
36. Y. Choi, E. J. Shin, and H. Inoue, *Physica B*, **385–386**: 529 (2006).
37. X. P. Jiang, X. Y. Wang, J. X. Li et al., *Mater. Sci. Eng. A*, **429**: 30 (2006).
38. P. Jiang, Q. Wei, Y. S. Hong et al., *Surf. Coat. Technol.*, **202**: 583 (2007).

REFERENCES

1. D. L. Douglas, *Metallovedenie Tsirkoniya (The Metallurgy of Zirconium)* (Moscow: Atomizdat: 1975) (Russian translation).
2. N. Stojilovic, E. T. Bender, and R. D. Ramsier, *Prog. Surf. Sci.*, **78**: 101 (2005).
3. L. Saldaña, A. Méndez-Vilas, L. Jiang et al., *Biomaterials*, **28**: 4343 (2007).
4. D. Kuroda, M. Niinomi, M. Morinaga, Y. Kato, and T. Yashiro, *Mater. Sci. Eng. A*, **243**: 244 (1998).
5. Y. H. Jeong, H. G. Kim, D. J. Kim et al., *J. Nucl. Mater.*, **323**: 72 (2003).
6. S. A. Firstov, T. G. Rogul', V. L. Svechnikov et al., *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **25**, No. 9: 1153 (2003) (in Russian).
7. B. N. Mordiyuk and G. I. Prokopenko, *Mater. Sci. Eng. A*, **437**: 396 (2006).
8. M. A. Vasiliev, V. A. Tin'kov, S. M. Voloshko et al., *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **34**, No. 5: 687 (2012) (in Russian).
9. G. Palumbo, K. T. Aust, E. M. Lehecky et al., *Scr. Mater.*, **38**: 1685 (1998).
10. T. Wang, J. Yu, and B. Dong, *Surf. Coat. Technol.*, **200**: 4777 (2006).
11. B. N. Mordiyuk, G. I. Prokopenko, M. A. Vasiliev, and N. A. Iefimov, *Mater. Sci. Eng. A*, **458**: 253 (2007).
12. A. Balyanov, J. Kutnyakova, N. A. Amirkhanova et al., *Scr. Mater.*, **51**: 225 (2004).
13. X. Y. Zhang, M. H. Shi, C. Li et al., *Mater. Sci. Eng. A*, **448**: 259 (2007).
14. N. I. Khripta, B. N. Mordiyuk, O. P. Karasevskaya et al., *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **30**, Spec. Iss.: 369 (2008) (in Russian).
15. B. N. Mordiyuk, O. P. Karasevskaya, G. I. Prokopenko, and N. I. Khripta, *Surf. Coat. Technol.*, **210**: 54 (2012).
16. B. N. Mordiyuk, O. P. Karasevskaya, and G. I. Prokopenko, *Mater. Sci. Eng. A*, **559**: 453 (2013).
17. G. I. Prokopenko and D. S. Gertsriken, *Massoperenos i Podvizhnost' Defektov v Metallakh pri Ul'trazvukovoy Udarnoy Obrabotke (Masstransfer and Mobility of Defects in Metals at Ultrasonic Impact Treatment)* (Kiev: 1989) (Prepr./A.S. of Ukraine. Inst. for Metal Physics. No. 1, 1989) (in Russian).
18. V. D. Hiwarkar, S. K. Sahoo, I. Samajdar et al., *J. Nucl. Mater.*, **384**: 30 (2009).
19. B. N. Morduyk and G. I. Prokopenko, *J. Sound Vibr.*, **308**: 855 (2007).
20. B. N. Mordiyuk, Yu. V. Milman, M. O. Iefimov et al., *Surf. Coat. Technol.*, **202**: 4875 (2008).
21. J. O. Peters and R. O. Ritchie, *Mater. Sci. Eng. A*, **319–321**: 597 (2001).
22. B. K. Kad, J.-M. Gebert, M. T. Perez-Prado et al., *Acta Mater.*, **54**: 4111 (2006).
23. F. Gerspach, N. Bozzolo, and F. Wagner, *Scr. Mater.*, **60**: 203 (2009).
24. K. Y. Zhu, A. Vassel, F. Brisset, K. Lu, and J. Lu, *Acta Mater.*, **52**: 4101

- (2004).
25. N. I. Khripta, G. I. Prokopenko, B. N. Mordyuk et al., *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **30**, No. 8: 1065 (2008) (in Russian).
 26. D. Gloaguen, M. Francois, R. Guillen, and J. Royer, *Acta Mater.*, **50**: 871 (2002).
 27. O. Shut, *Zakonomirnosti Zmitsnennya Polikrystaliv pry Perekhodi vid Mikro do Nanostrukturnoho Stanu* (Regularities of Hardening of Polycrystals at Transition from Micro- to Nanostructural State) (Diss. ... Cand. Phys.-Math. Sci.) (Kyiv: I. M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, N.A.S. of Ukraine: 2013) (in Ukrainian).
 28. R. Singh, S. G. Chowdhury, and I. Chatteraj, *Metall. Mater. Trans. A*, **39**, No. 10: 2504 (2008).
 29. U. Trdan and J. Grum, *Corrosion Sci.*, **59**: 324 (2012).
 30. M. O. Vasiliev, M. M. Nishchenko, V. O. Tin'kov, V. S. Filatova, and L. F. Yatsenko, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, **34**, No. 2: 255 (2012) (in Ukrainian).
 31. *Binary Alloy Phase Diagram* (Ed. T. Massalsky) (Metals Park, OH: American Society of Metals International: 1990).
 32. A. T. Pichuhin, O. H. Lukianenko, and V. M. Azhazha, *Physicochemical Mechanics of Materials*, No. 5: 43 (2000) (in Ukrainian).
 33. V. Y. Gertsman, Y. P. Lin, A. P. Zhilyaev, and J. A. Szpunar, *Philos. Mag. A*, **79**: 1567 (1999).
 34. G. Hunter, S. C. Jani, and V. Pawar, *US Patent* No. 7,896,926 (2011).
 35. M. Hoseini, A. Shahryari, S. Omanovic, and J. A. Szpunar, *Corrosion Sci.*, **51**: 3064 (2009).
 36. Y. Choi, E. J. Shin, and H. Inoue, *Physica B*, **385–386**: 529 (2006).
 37. X. P. Jiang, X. Y. Wang, J. X. Li et al., *Mater. Sci. Eng. A*, **429**: 30 (2006).
 38. P. Jiang, Q. Wei, Y. S. Hong et al., *Surf. Coat. Technol.*, **202**: 583 (2007).