

## ВПЛИВ УЛЬТРАЗВУКОВИХ КОЛИВАНЬ НА ФАЗОВЕ ПЕРЕТВОРЕННЯ І ДЕФОРМАЦІЙНЕ ЗМІЦНЕННЯ СПЛАВУ Zr18Nb ЗА РОЗТЯГУ

Б. М. МОРДЮК, О. П. КАРАСЄВСЬКА, П. Е. РУДОЙ,  
І. О. СКИБА, Г. Г. КАМІНСЬКИЙ

*Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ*

З'ясовано, що за розтягу зразків сплаву Zr18Nb в ультразвуковому (УЗ) полі зниження умовної границі текучості  $\sigma_{0,2}$  від накладання УЗ деформацій припиняється зі зростанням їх амплітуди внаслідок зміцнення дисперсною  $\omega$ -фазою. Показано, що показник деформаційного зміцнення загартованого сплаву ( $n = 0,67$ ) вищий, ніж матеріалів зі стабільною ОЦК граткою ( $n = 0,5$ ), і зростає як після попереднього волочіння (до  $n = 0,85$ ), так і під час дії УЗ деформацій за розтягу (до  $n = 0,93$ ). Ці ефекти спричинені ініційованим деформацією  $\beta \rightarrow \omega$  перетворенням, а також розміром і кількістю  $\omega$ -виділень, зафіксованих за допомогою рентгенівського фазового аналізу, результати якого корелюють з показами вимірювань питомого електричного опору. Обговорені можливі механізми впливу УЗ коливань на  $\beta \rightarrow \omega$  перетворення і розмір  $\omega$ -фази. Формування великої кількості ультрадисперсної  $\omega$ -фази, розташованої в площинах ковзання ОЦК гратки ( $\beta$ -матриці), призводить до блокування дислокацій, утворення їх скупчень, зростання показника деформаційного зміцнення і деформаційних напружень за розтягу зразків.

**Ключові слова:** сплав цирконію, деформаційне зміцнення, дислокації, ініційоване деформацією фазове перетворення,  $\omega$ -фаза, ультразвук, електроопір.

Поведінка ОЦК металів під час розтягу вивчена достатньо ґрунтовно як за сталої швидкості деформації [1–3], так і після накладання ультразвукових коливань (УЗК) [4–6]. З'ясовані також і мікромеханізми пластичної деформації. Проте деформаційна поведінка метастабільної ОЦК фази (наприклад, у сплавах титану [8, 9] і цирконію [10]) може істотно залежати від перетворень  $\beta \rightarrow \alpha''$  чи  $\beta \rightarrow \omega$ , які протікають під час деформації та відрізняються знаком об'ємного ефекту [11].

Під час розтягу більшості біосумісних сплавів на титановій основі з досягненням деякого критичного напруження відбувається ініційоване деформацією  $\beta \rightarrow \alpha''$  фазове перетворення, яке проявляється у вигляді перегину на деформаційній кривій у бік нижчих напружень розтягу, через що істотно зменшується модуль псевдо-пружності [12, 13]. Така поведінка частково обумовлена позитивним об'ємним ефектом  $\beta \rightarrow \alpha''$  перетворення ( $\Delta\Omega_n^{\beta \rightarrow \alpha''} = \Omega_n^\beta / \Omega_n^{\alpha''} \leq 1$ ), тобто миттєвим подовженням зразка під час мартенситного перетворення [13]. Водночас  $\beta \rightarrow \omega$  перетворення в деяких сплавах на основі титану і цирконію має негативний об'ємний ефект ( $\Delta\Omega_n^{\beta \rightarrow \omega} = \Omega_n^\beta / \Omega_n^\omega > 1$ ) [14–16], що повинно призводити до додаткового зростання деформаційного напруження [11].

Встановлено зростання твердості [17–19] і границі текучості [10, 20] сплавів, що містять значну кількість  $\omega$ -фази в  $\beta$ -матриці. Причому максимальні їх значення обумовлені максимальною об'ємною часткою  $\omega$ -виділень [18]. Хоча вважають [10], що зниження параметра  $\sigma_{0,2}$  сплавів системи Zr–Nb обумовлене збільшенням об'ємної частки  $\omega$ -виділень зі зростанням вмісту ніобію.

*Контактна особа:* Б. М. МОРДЮК, e-mail: mordyuk@imp.kiev.ua

Сьогодні утворення в  $\beta$ -фазі дисперсних  $\omega$ -виділень, що блокують рух дислокацій у площинах ковзання, розглядають як механізм великої псевдо-пружності сплавів типу "Gum metals" [9, 21]. Раніше виявили [11] формування дисперсних виділень  $\omega$ -фази під час волочіння сплавів на основі титану і цирконію, які у вихідному стані загартовані на метастабільну  $\beta$ -фазу [11]. Крім того, ініційоване деформуванням  $\beta \rightarrow \omega$  перетворення спостерігали під інтенсивними ударними навантаженнями [22, 23] з утворенням великих пластин  $\omega$ -фази або за високочастотних малопотужних ударних імпульсів [24] з формуванням ультрадисперсних її виділень. Встановлено [25], що УЗ ударна обробка потрійного ZrTiNb  $\beta$ -сплаву спричиняє формування  $\omega$ -виділень і, як наслідок, значне зростання релаксаційної тривкості.

Нижче досліджено вплив попередньої деформації волочінням і амплітуди УЗК на  $\beta \rightarrow \omega$  фазове перетворення і деформаційне напруження за розтягу сплаву Zr18Nb.

**Матеріал і методика експерименту.** Евтектоїдний сплав Zr + 18 at.% Nb у загартованому стані має ОЦК кристалічну структуру з невисоким ступенем стабілізації  $\beta$ -фази [17, 18, 24]. Зокрема, електронна концентрація  $\eta$  (відношення кількості  $s+d$  електронів ( $e$ ) до кількості атомів ( $a$ )) становить 4,18  $e/a$ , коли однофазний  $\beta$ -стан у системі Zr–Nb фіксується при  $\eta = 4,15 e/a$ , а термічна  $\omega$ -фаза – у вузькому діапазоні  $\eta \sim 4,07 e/a$ , хоча її можна виявити і за недостатньої швидкості охолодження, якщо  $\eta \leq 4,125 e/a$  [14].

Досліджували дротяні полікристалічні зразки, одержані волочінням в обоймі з неіржавної сталі. Їх гартували у воді, після чого частину деформували волочінням до  $\varepsilon \approx 78\%$ . У подальших випробах використовували зразки після зняття обойми в розчині HCl + HNO<sub>3</sub> з робочою довжиною 15 mm і діаметром 0,3 mm. Розтягували зі сталою швидкістю  $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  на розривній машині Hounsfield з автоматичною системою запису кривих навантаження за кімнатної температури, яку підтримували постійною потужним вентилятором. Один кінець зразка кріпили у верхньому захваті машини, а інший – в торці УЗ концентратора, з'єднаного з УЗ перетворювачем, встановленим у нижньому захваті машини. Використовували генератор УЗДН-А потужністю 150 V, частота коливань  $f \approx 20 \text{ kHz}$ . Амплітуду коливань торця концентратора  $A$  вимірювали віброметром УВМ-4М.

Розподіл УЗ деформації  $\varepsilon_z$  по довжині зразка оцінювали, розв'язуючи хвильове рівняння за крайових умов, що відповідають умовам експерименту [26]. Довжину зразка  $l$  вибрали так, щоб виконувалася умова  $l \sim 0,1 \cdot L$ , яка дає можливість оцінювати величину  $\varepsilon_z$  за формулою  $\varepsilon_z \approx A/l$  [27], де  $L$  – довжина УЗ хвилі в матеріалі зразка.

Значення показника зміцнення  $n$ , що є одним із ключових параметрів у моделі деформаційного зміцнення Трефілова–Моїсеєва (Т–М) [28], визначали за відомою методикою [29]. Одержані криві напруження–деформація перебудовували в координатах істинне напруження  $S$  – істинна деформація  $e$  в степені  $n = \lg[(S - S_0)/K]/\lg e$  [28]:  $(S - S_0) = Ke^n$ , де  $S_0$  – границя текучості;  $K$  – коефіцієнт зміцнення.

З торця пакета дротяних зразків у вихідному та різних деформованих станах досліджували фазовий склад на дифрактометрі ДРОН-3М в  $\text{CuK}\alpha$ -випромінюванні. Питомий електричний опір  $\rho_S$  вимірювали за кімнатної температури за чотиризондовою потенціометричною (компенсаційною) схемою, використовуючи потенціометр Р363 та еталонний опір, що забезпечувало похибку вимірювань 0,01%.

**Результати і обговорення.** Побудовано криві розтягу зразків після гартування (рис. 1а, криві 1–3) і волочіння (криві 1'–3'), одержані за відсутності (криві 1, 1') та з накладанням УЗК (криві 2, 2', 3, 3'). Зразкам притаманна велика пружна область ( $\varepsilon \approx 2\%$ ), яка збільшується після попереднього волочіння (до  $\varepsilon \approx 2,6 \dots 2,7\%$ ). Нахил кривих свідчить про зменшення ефективного модуля пружності зразків (з  $\sim 61,8$  до  $\sim 58,7 \text{ GPa}$ ). Тобто поведінка зразків сплаву Zr18Nb подібна до поведінки

“Gum metals” [9], які мають наближені до біологічних тканин модулі пружності (~58...55 GPa), що знижуються після деформації. Крім того, криві розтягу загартованих зразків після умовної границі текучості ( $\sigma_{0,2}$ ) мають чітко виражену область параболічного зміцнення, яка після деформації волочінням вона стає ледве помітною. На відміну від звичайно спостережуваного в металах за акустопластичного ефекту зростання падіння напружень  $\Delta\sigma$  зі збільшенням деформації  $\epsilon_{\sim}$  [4–6], тут приріст  $\Delta\sigma_{0,2}$  майже припиняється вже за незначного підвищення значення  $\epsilon_{\sim}$  (рис. 1b). Компенсація очікуваного падіння зусилля  $\Delta\sigma$ , викликаного знакозмінним навантаженням, обумовлена  $\beta \rightarrow \omega$  фазовим перетворенням з негативним об’ємним ефектом, яке сприяє його підвищенню.

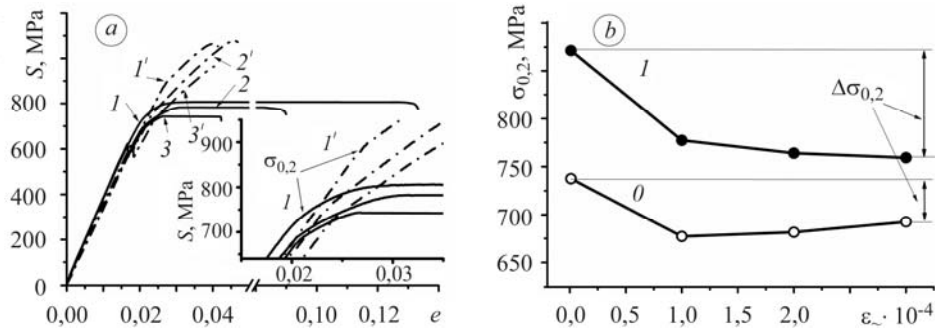


Рис. 1. Криві розтягу (a) зразків сплаву Zr18Nb після гартування (1–3) і волочіння до деформації  $\epsilon = 78\%$  (1'–3') без УЗК (1, 1') і з коливаннями з амплітудою  $\epsilon_{\sim} = 1,05 \cdot 10^{-4}$  (2') і  $3,5 \cdot 10^{-4}$  (3'), а також залежності умовної границі текучості  $\sigma_{0,2}$  від амплітуди УЗК (b) зразків після гартування (0) і волочіння (1). У вставці у збільшеному масштабі показані ділянки деформаційних кривих в області границі текучості  $\sigma_{0,2}$ .

Fig. 1. Deformation curves (a) for Zr18Nb alloy specimens after quenching (1–3) and drawing to  $\epsilon = 78\%$  (1'–3') obtained under tension without (1, 1') and with ultrasonic (US) vibrations with amplitudes  $\epsilon_{\sim} = 1.05 \cdot 10^{-4}$  (2') and  $3.5 \cdot 10^{-4}$  (3'), and dependences of yield stress  $\sigma_{0,2}$  on  $\epsilon_{\sim}$  (b) for specimens after quenching (0) and drawing (1). Insertion shows deformation curves near yield strength,  $\sigma_{0,2}$ , region in higher magnification.

Параболічна стадія на кривих деформаційного зміцнення описана з допомогою моделі Т–М [28]. Перебудова поданого вище співвідношення в логарифмічних координатах за зміни істинних напружень та істинних деформацій в межах одного порядку величин, дає можливість визначити показник зміцнення  $n$  [29] (рис. 2a). На відміну від звичної поведінки ОЦК металів (зі стабільною ґраткою), що мають  $n = 0,5$  (рис. 2a, крива 0), деформаційні криві ОЦК сплаву Zr18Nb з метастабільною ґраткою описують степеневі залежності при  $n = 0,67 \dots 0,93$ . Показник  $n$  істотно зростає як після попередньої деформації волочінням (до  $n = 0,85$ ), так і після накладання на зразок УЗ деформацій  $\epsilon_{\sim}$  під час розтягу (до  $n = 0,93$ ). Він залежить від швидкості накопичення густини дислокацій зі зростанням ступеня деформації  $\rho(e)$  [28]. Зокрема, для ОЦК і ГЦК металів з високою енергією дефекту упакування (ЕДП) (відсутність розщеплення дислокацій у площинах ковзання) через можливість легкого поперечного ковзання без відчутного зростання опору ковзанню характерна лінійна залежність  $\rho(e)$ , яка з урахуванням співвідношення Тейлора ( $\tau = \alpha Gb\sqrt{\rho}$ ) призводить до залежності  $(S - S_0) = Ke^{0,5}$  ( $n = 0,5$ ). У металах, в яких поперечне ковзання дислокацій утруднене через малу кількість систем ковзання (ГЦУ метали) або сильне розщеплювання часткових дислокацій у площинах ковзання (ГЦК метали з середньою і низькою ЕДП), скупчення у площинах ковзання спричиняє змінну довжину їх вільного пробігу. Тому маємо квадратичну залежність густини дислокацій від ступеня деформації  $\rho(e)$  і,

як наслідок, лінійне деформаційне зміцнення  $(S - S_0) = Ke$  ( $n = 1$ ). У метастабільній ОЦК ґратці чинником, який сприятиме утворенню скупчень дислокацій у площинах ковзання, можуть бути дисперсні  $\omega$ -виділення.

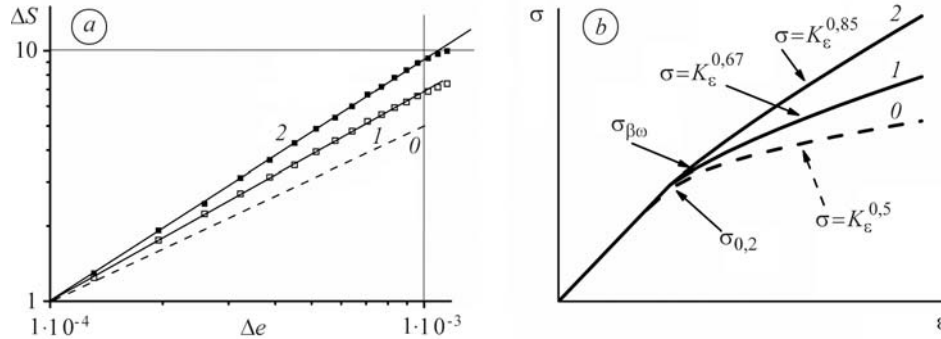


Рис. 2. Оцінка показника деформаційного зміцнення (а) для ОЦК матеріалу (0), а також загартованих (1) і деформованих волочінням (2) зразків сплаву Zr18Nb. Криві істинне напруження–істинна деформація (b) для матеріалу зі стабільною ОЦК ґраткою (0) і такою, що зазнає ініційованою деформацією  $\beta \rightarrow \omega$  перетворення (1, 2):  
 ■ –  $n = 0,93$ ; □ –  $0,67$ ; штрихова лінія –  $0,5$ .

Fig. 2. Estimation of the strain hardening exponent (a) for bcc material (0), for as-quenched (1) and as-drawn (2) Zr18Nb specimens. Deformation curves (b) for material with the stable bcc lattice (0) and bcc lattice that undergoes the strain induced  $\beta \rightarrow \omega$  transformation (1, 2) in true stress–true strain coordinates: ■ –  $n = 0.93$ ; □ –  $0.67$ ; dashed line –  $0.5$ .

Отже, можна припустити, що під час розтягу відбувається не тільки деформаційне зміцнення  $\beta$ -матриці за механізмами, характерними для металів зі стабільною ОЦК ґраткою, але й ініційоване деформацією  $\beta \rightarrow \omega$  фазове перетворення, що підвищує швидкість зміцнення сплаву (рис. 2b). Механізм цього додаткового зміцнення полягає у формуванні великої кількості дисперсних  $\omega$ -виділень, розподілених у діючих площинах ковзання, які блокують рух дислокацій, спричиняючи їх скупчення. Утворення  $\omega$ -виділень стає ймовірним через зниження електронної концентрації  $\beta$ -матриці внаслідок накопичення дефектів. При цьому, оскільки  $\beta \rightarrow \omega$  перетворення супроводжується негативним об'ємним ефектом, виникають додаткові напруження, які, сумуючись з прикладеними, запобігають подальшому зростанню розмірів  $\omega$ -виділень та провокують їх виникнення в решті об'єму  $\beta$ -матриці. Цей механізм зміцнення одночасно із зазвичай діючими в металах зі стабільною ОЦК ґраткою і призводить до уповільнення зниження границі текучості  $\sigma_{0,2}$  (рис. 1b, крива 1), і навіть до деякого її підвищення зі зростанням деформації  $\epsilon$  (рис. 1b, крива 0).

Формування  $\omega$ -виділень у  $\beta$ -фазі і їх вплив на механічну поведінку сплавів досліджували раніше [11, 18, 20, 30]. Вважають [20], що механізм  $\beta \rightarrow \omega$  перетворення пов'язаний з механічним двійникуванням у системі  $\{332\}\langle 113 \rangle$ . Проте воно не викликає поверхневого рельєфу, як під час мартенситного  $\beta \rightarrow \alpha''$  перетворення. Тому прийнятнішим вважають механізм хвилеподібних, тобто часткових різноспрямованих зсувів атомів у площині  $(10\bar{1})$  у напрямку  $\langle 111 \rangle \beta$ . Зафіксовано (рис. 3a) хвилеподібний зсув атомів  $\beta$ -фази (сірі сфери), необхідний для утворення  $\omega$ -подібного розташування атомів (білі сфери) [18], а також їх зсув під час проходження поздовжньої звукової хвилі (рис. 3b). Отже, можна очікувати істотного впливу УЗК на  $\beta \rightarrow \omega$  перетворення.

Механічна УЗ хвиля (рис. 3b) генерує додаткові дефекти кристалічної структури (вакансії і дислокації), які понижують електронну концентрацію ( $e/a$ )  $\beta$ -мат-

риці, а отже, її стабільність, також знижує напруження зміщення (зсуву) атомів ОЦК ґратки, полегшуючи  $\beta \rightarrow \omega$  перетворення, а за підвищених амплітуд УЗК – навіть  $\beta \rightarrow \alpha$  перебудову. Крім того, внаслідок сумування знакозмінних і прикладених напружень зростають сумарні прикладені напруження впродовж першої третини періоду УЗК [27], тобто пришвидшено припиняють укрупнюватись  $\omega$ -виділення, а отже, зменшується їх розмір і зростає кількість. Нанорозмірні  $\omega$ -виділення у  $\beta$ -Ti і  $\beta$ -Zr сплавах виявили [11] під час деформації волочінням (до 90%), а також після УЗ ударної обробки сплавів Zr18Nb і ZrTiNb [24]. Розмір близько десятків нанометрів має також  $\omega$ -фаза, одержувана за різних термообробок. Загалом її розмір, властивості та стабільність залежать від походження. Атермічна  $\omega$ -фаза ( $\omega_{ATH}$ ) оборотна, тобто формується під час гартування і зникає під час нагрівання [31, 32], а дифузійна  $\omega_{ISO}$  – необоротна і формується під час нагрівання до вищих температур [31, 32]. За УЗ дії слід очікувати виникнення дисперсніших  $\omega$ -виділень, ніж під час деформації розтягом з малою сталою швидкістю.

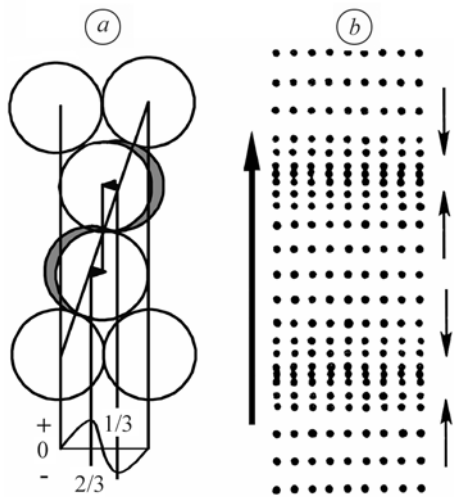


Рис. 3. Схеми зміщення атомів  $\beta$ -фази (сірі сфери) для отримання  $\omega$ -конфігурації (білі сфери) [18], а також різноспрямованих зсувів (зміщень) атомів (малі стрілки) під час проходження поздовжньої звукової хвилі в напрямку, вказаному великою стрілкою.

Fig. 3. Schemes for atomic displacements in  $\beta$ -phase (grey spheres) needed to form an  $\omega$ -configuration (white spheres) [18] and for atomic displacements (indicated with small arrows) during longitudinal sound-wave passing in the direction indicated by a large arrow.

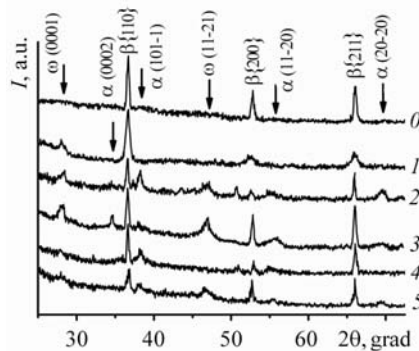
Наведено (рис. 4) рентгенограми зразків сплаву Zr18Nb у різних станах. Після гартування тут присутні тільки рефлекси  $\beta$ -фази (спектр 0), тобто якщо навіть у  $\beta$ -матриці і є фаза  $\omega_{ATH}$ , то її об'ємна частка мала ( $\leq 3\%$ ) і не фіксується рентгеновським методом. Після деформації волочінням реєструються додаткові рефлекси, обумовлені появою  $\omega$ -фази (рентгенограма 1) за істотного зростання кількості дефектів і подрібнення зеренної структури  $\beta$ -фази [11], що проявляється в суттєвому розширенні ОЦК рефлексів. Розтяг в УЗ полі і загартованих зразків (рентгенограми 2; 3), і після попередньої деформації (рентгенограми 4; 5) зумовлює ще істотніші зміни фазового складу. Тут одночасно з вихідною  $\beta$ -фазою з'являються інтенсивні і широкі рефлекси  $\omega$ -фази, і дещо менш інтенсивні, але широкі лінії  $\alpha(\alpha')$ -фази.

Під час аналізу рентгеновських даних можна виділити низку особливостей. Зі зростанням амплітуди УЗК за розтягу інтенсивність рентгеновських максимумів, що відповідають  $\omega$ -фазі, збільшується. Для кількісного аналізу впливу інтенсивності УЗК на об'ємну частку  $\omega$ -виділень необхідні додаткові рентгеновські і електронно-мікроскопічні дослідження плоских зразків завширшки  $\sim 2 \dots 3$  nm замість пакета дротяжних зразків. Фазові зміни в задалегідь деформованих волочінням зразках починаються за більших значень  $\epsilon_*$ , ніж у загартованих, що обумовлено їх істотним деформаційним зміцненням і фазовим перетворенням. Появу на рентгенограмах рефлексів  $\alpha$ -фази може викликати істотне зниження напруження зсуву атомів ОЦК ґратки за високих значень  $\epsilon_*$ . Крім того, якщо допусти-

ти можливість локального розігрівання зразка внаслідок розсіювання УЗ хвиль в областях межзеренних і міжфазних меж, то локальне підвищення температури могло б послужити рушійною силою  $\beta \rightarrow \omega \rightarrow \alpha$  перетворення на міжфазних межах або  $\beta \rightarrow \alpha$  перетворення на межах зерен. Цей широко обговорюваний у літературі механізм отримання ультрадисперсних зеренних структур у  $(\alpha + \beta)$ -сплавах [31–34] (створення умов для формування нанорозмірних  $\omega$ -виділень, що виконують роль зародків  $\alpha$ -фази під час подальших термообробок) можна вважати надійно підтвердженим лише для фазових перетворень, які ініціює термічна дія (тобто контрольованих дифузією). Зафіксовано [32], що  $\beta \rightarrow \alpha''$  перетворення може протікати з формуванням проміжної  $\omega$ -фази ( $\beta \rightarrow \beta + \omega \rightarrow \beta + \alpha''$ ) за невеликих швидкостей нагрівання, тоді як з їх підвищенням реалізуються перетворення безпосередньо шляхом  $\beta \rightarrow \alpha''$ .

Рис. 4. Рентгенівські спектри зразків сплаву Zr18Nb після гартування (0), волочіння до  $\varepsilon = 78\%$  (1) і розтягу загартованих (2, 3) і деформованих волочінням (4, 5) зразків в УЗ полі амплітудою деформації  $\varepsilon_{\sim} = 1,05 \cdot 10^{-4}$  (2, 4) і  $3,5 \cdot 10^{-4}$  (3, 5).

Fig. 4. X-ray diffraction patterns for Zr18Nb specimens after quenching (0), drawing to  $\varepsilon = 78\%$  (1) and tension of as-quenched (2, 3) and as-drawn (4, 5) specimens in ultrasonic field with amplitude  $\varepsilon_{\sim} = 1.05 \cdot 10^{-4}$  (2, 4) and  $3.5 \cdot 10^{-4}$  (3, 5).



Фазові перетворення, спостережувані рентгенографічним методом, дають можливість пояснити результати вимірювання питомого електричного опору ( $\rho_S$ ) (рис. 5). Деформація волочінням (точка 1') призводить до істотного зростання значень  $\rho_S$  порівняно із загартованим станом. Після додаткової деформації розтягом без накладання УЗК питомий опір  $\rho_S$  дещо зростає (точки 2 і 2'), причому у деформованому стані ( $\beta + \omega$ ) цей приріст менший, ніж в однофазному (загартована  $\beta$ -фаза). Відчутне його підвищення для загартованих і заздалегідь деформованих зразків встановлено під час дії УЗК за розтягу, а також зі зростанням амплітуди коливань (точки 3 і 3'). Причому швидкість підвищення значень  $\rho_S$  заздалегідь деформованих зразків зі зростанням деформації  $\varepsilon_{\sim}$  також дещо нижча проти загартованих.

Рис. 5. Питомий електричний опір  $\rho_S$  вихідних зразків сплаву Zr18Nb після гартування (1) і волочіння (1') та наступного розтягу без УЗК (2, 2'), а також залежності  $\rho_S$  від амплітуди УЗ деформації під час розтягу загартованих (3) і деформованих волочінням до  $\varepsilon = 78\%$  (3') зразків.

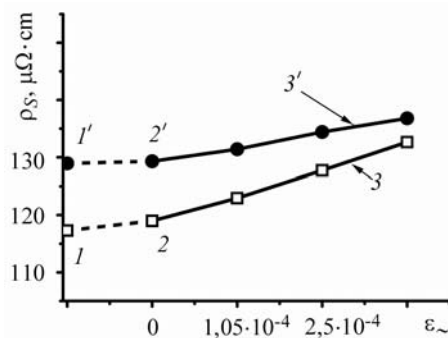


Fig. 5. Electric resistivity ( $\rho_S$ ) of initial Zr18Nb specimens after quenching (1) and after wire drawing (1') without US vibration (2, 2'), and dependences of  $\rho_S$  on amplitude ( $\varepsilon_{\sim}$ ) of US deformation applied under tension in as-quenched (3) and as-drawn to  $\varepsilon = 78\%$  (3') conditions.

Результати зростання опору  $\rho_S$  під час формування  $\omega$ -фази в сплавах на основі Ti і Zr відомі для систем Ti–Cr [35], Ti–Nb [36] і Zr–Nb [17, 19]. Саме формуванням  $\omega$ -виділень пояснювали аномальне зростання значень  $\rho_S$  у сплавах системи Ti–Mo [37] за концентрацій  $\sim 8$  at.% Mo, що відповідають електронним, які обмежують область існування  $\omega$ -фази в сплавах на основі Ti (4,06...4,16  $e/a$ ). Важливий висновок про те, що підвищені значення  $\rho_S$  не є внутрішньою властивістю самої  $\omega$ -фази, а результатом інтенсивного розсіяння електронів на  $\omega/\beta$  міжфазних межах. Зростання параметра  $\rho_S$  для  $\beta$ -сплаву  $Ti_6Mo_5Ta_4Fe$  також пояснюють [31] формуванням нанорозмірних  $\omega$ -виділень ( $\omega_{ISO}$ ) і зменшенням кількості носіїв.

Таким чином, зміна значень  $\rho_S$  зразків після волочіння і розтягу в УЗ полі різної амплітуди порівняно зі значеннями для загартованих зразків свідчить як про накопичення дефектів кристалічної будови, так і про ініційоване деформацією  $\beta \rightarrow \omega$  фазове перетворення. Зростання опору  $\rho_S$  з підвищенням деформації  $\epsilon$  викликане збільшенням кількості дисперсних  $\omega$ -виділень, тобто більшою об'ємною часткою  $\omega/\beta$  міжфазних меж.

## ВИСНОВКИ

Досліджена деформаційна поведінка сплаву Zr18Nb за розтягу в УЗ полі. Виявлено, що зниження деформаційних напружень  $\Delta\sigma$  (і границі текучості  $\Delta\sigma_{0,2}$ ), обумовлене накладанням УЗК невеликої амплітуди розподілу деформації  $\epsilon$ , компенсується за його збільшення додатковим механізмом зміцнення – формуванням дисперсних  $\omega$ -виділень. Показано, що показник деформаційного зміцнення  $n$  загартованого сплаву Zr18Nb ( $n = 0,67$ ) вищий, ніж матеріалів зі стабільною ОЦК ґраткою ( $n = 0,5$ ). Для сплаву за розтягу він зростає як після попереднього волочіння (до  $n = 0,85$ ), так і під час дії УЗ деформацій (до  $n = 0,93$ ). Ці ефекти обумовлені ініційованою деформацією  $\beta \rightarrow \omega$  перетворенням, а також розміром і кількістю  $\omega$ -виділень. Про формування дисперсних  $\omega$ -виділень під час деформації свідчать результати рентгенівського фазового аналізу і вимірювання питомого електричного опору.

Дія УЗК на деформацію метастабільної  $\beta$ -фази разом зі звичним для металів зі стабільною ОЦК ґраткою зниженням деформаційних зусиль полягає ось у чому: у генерації додаткових дефектів кристалічної структури (вакансій і дислокацій), які додатково зменшують електронну концентрацію ( $e/a$ )  $\beta$ -матриці і її стабільність; у полегшенні перебудови  $\beta \rightarrow \omega$  перетворення за малих значень  $\epsilon$ , або  $\beta \rightarrow \alpha$  – зі збільшенням деформації внаслідок падіння напружень зміщення (зсуву) атомів ОЦК ґратки; у зменшенні розміру  $\omega$ -виділень зі зростанням напружень розтягу в області  $\omega/\beta$  міжфазних меж внаслідок додавання знакозмінних напружень до прикладених упродовж частини періоду УЗК.

Формування великої кількості ультрадисперсних  $\omega$ -виділень, розташованих у діючих площинах ковзання ОЦК ґратки ( $\beta$ -матриці), призводить до блокування дислокацій і утворення скупчень, а отже, до зростання показника деформаційного зміцнення і деформаційних напружень за розтягу зразків сплаву Zr18Nb.

*РЕЗЮМЕ.* Обнаружено, что при растяжении образцов сплава Zr18Nb в ультразвуковом (УЗ) поле понижение условной границы текучести  $\sigma_{0,2}$  от приложения УЗ деформаций прекращается с ростом их амплитуды вследствие упрочнения дисперсной  $\omega$ -фазой. Показано, что показатель деформационного упрочнения  $n$  закаленного сплава Zr18Nb ( $n = 0,67$ ) выше, чем материалов со стабильной ОЦК решеткой ( $n = 0,5$ ), и возрастает как после предварительного волочения (до  $n = 0,85$ ), так и при воздействии ультразвуковых деформаций при растяжении (до  $n = 0,93$ ). Эти эффекты обусловлены инициированным деформацией  $\beta \rightarrow \omega$  превращением, а также размером и количеством  $\omega$ -выделений. Формирование  $\omega$ -выделений при деформации зафиксировано с помощью рентгеновского фазового анализа, данные которого коррелируют с результатами измерений удельного электричес-

кого сопротивления. Обсуждены возможные механизмы влияния ультразвуковых колебаний на  $\beta \rightarrow \omega$  превращение и размер формирующейся  $\omega$ -фазы. Большое количество ультрадисперсной  $\omega$ -фазы, расположенной в действующих плоскостях скольжения ОЦК решетки ( $\beta$ -матрицы), приводит к блокировке дислокаций, образованию скоплений, возрастанию показателя деформационного упрочнения и деформирующих напряжений при растяжении образцов сплава Zr18Nb.

*SUMMARY.* The deformation behavior of Zr18Nb alloy under tension in ultrasonic (US) field is studied. It is found that decrease of deforming stresses  $\Delta\sigma$ , caused by imposing US deformations ( $\varepsilon$ .) with the increase of deformation amplitudes, stops at insignificant values of  $\varepsilon$  due to the action of additional hardening mechanism – formation of fine  $\omega$ -precipitates. It is shown that the strain hardening index  $n$  of as-quenched alloy Zr18Nb ( $n = 0.67$ ) is higher than that usually observed in materials with stable bcc lattice ( $n = 0.5$ ) and does increase both after the preliminary wire drawing (up to  $n = 0.85$ ) and under the influence of the US deformations applied during tensile test (up to  $n = 0.93$ ). These effects are conditioned by the strain induced  $\beta \rightarrow \omega$  transformations, and also by the size and amount of  $\omega$ -precipitates. Formation of  $\omega$ -precipitates under deformation is registered by the X-ray phase analysis, which data correlate well with results of electric resistivity measurements. The possible mechanisms of effects of US vibrations on  $\beta \rightarrow \omega$  transformation and size of  $\omega$ -phase are discussed. Formation of a great number of ultra-fine  $\omega$ -precipitates distributed in the sliding planes of the bcc lattice ( $\beta$ -matrix) results in blocking the dislocation movement, formation of dislocation pile-ups, increase of the strain hardening index and increase in flow stress in tensile tests of the Zr18Nb alloy specimens.

1. Трефилов В. И., Мильман Ю. В., Фирстов С. А. Физические основы прочности тугоплавких металлов. – К.: Наук. думка, 1975. – 316 с.
2. Судзуки Т., Синага Х., Такеутси С. Динамика дислокаций и пластичность. – М.: Мир, 1989. – 296 с.
3. A crystal plasticity based work-hardening/softening model for b.c.c. metals under changing strain paths / B. Peters, S.R. Kalidindi, P. van Houte, and E. Aernoudt // Acta Mater. – 2000. – **48**. – P. 2123–2133.
4. Endo T., Suzuki K., and Ishikawa M. Effects of superimposed ultrasonic oscillatory stress on the deformation of Fe and Fe–3% Si alloy // Trans. Jpn Inst Met. – 1979. – **20**. – P. 706–712.
5. Козлов А. В., Мордюк Н. С., Пискун Н. А. Особенности пластической деформации сплава ниобий–цирконий–углерод при растяжении в ультразвуковом поле // Металлофизика. – 1982. – **4**, № 4. – С. 117–118.
6. Деформационное упрочнение и структурные изменения в молибдене при растяжении с наложением ультразвуковых колебаний / В. В. Иващенко, А. В. Козлов, В. Ф. Моисеев и др. // Проблемы прочности. – 1985. – № 3. – С. 60–63.
7. Волосевич П. Ю., Козлов А. В., Мордюк Н. С. О некоторых особенностях структурообразования в ОЦК-металлах при растяжении с наложением ультразвуковых колебаний // Физика и химия обработки материалов. – 1988. – С. 142–145.
8. Niinomi M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys // Mater. Sci. Eng. A. – 1998. – **243**. – P. 231–236.
9. Phase-stability dependence of plastic deformation behavior in Ti–Nb–Ta–Zr–O alloys / J. Hwang, S. Kuramoto, T. Furuta et al. // J. Mater. Eng. Perform. – 2005. – **14**. – P. 747–754.
10. Nishimura K., Hanada S., and Izumi O. Tensile properties and plastic deformation modes of  $\beta$  Zr–Nb alloys // J. Mater. Sci. – 1990. – **25**. – P. 384–390.
11. Влияние инициируемого деформацией  $\beta \rightarrow \omega$  превращения на механическое поведение  $\beta$ -сплавов титана и циркония / И. А. Скиба, О. П. Карасевская, Б. Н. Мордюк и др. // Металлофизика и новейшие технологии. – 2009. – **31**, № 11 – С. 1573–1587.
12. Elastic deformation behaviour of Ti–24Nb–4Zr–7.9Sn for biomedical applications / Y. L. Hao, S. J. Li, S. Y. Sun et al. // Acta Biomater. – 2007. – **3**. – P. 277–286.
13. Effect of Al and Nb on the trigger stress for stress-induced martensitic transformation during tensile loading in Ti–Al–Nb alloys / A. Paradkar, S. V. Kamat, A. K. Gogia, and B. P. Kashyap // Mater. Sci. Eng. A. – 2008. – **487**. – P. 14–19.
14. Талуц Н. И. Закономерности структурных и фазовых превращений в цирконии и его сплавах с переходными металлами IV–VIII групп периодической системы элементов: Автореф. дисс. ... д-ра физ.-мат. наук. – Екатеринбург, 2006. – 34 с.



15. Колачев Б. А., Ливанов В. А., Елагин В. И. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1972. – 480 с.
16. Farjami S. and Kubo H. Lattice study of  $\omega$  phase formation involving volume change // Acta Mater. – 2008. – **56**. – P. 299–311.
17. Алексеев Г. К., Жирнова В. В., Иванов О. С. Метастабильные фазы в системе Zr–Nb // Структурный механизм фазовых превращений металлов и сплавов / Под. ред. О. С. Иванова, Р. М. Сафронова. – М.: Наука, 1976. – С. 65–68.
18. Sass S. L. The structure and decomposition of Zr and Ti b.c.c. solid solutions // J. of the Less-Common Met. – 1972. – **28**. – P. 157–173.
19. Бычков Ю. Ф., Иванов В. А., Розанов А. Н. Обратимость  $\beta \rightarrow \omega$  превращения в сплаве Zr16%Nb // Физика металлов и металловедение. – 1964. – **17**, № 4. – С. 547–553.
20. Hanada S., and Izumi O. Deformation behaviour of retained  $\beta$  phase in  $\beta$ -eutectoid Ti–Cr alloys // J. Mater. Sci. – 1986. – **21**. – P. 4131–4139.
21. Study of the nanostructure of Gum Metal using energy-filtered transmission electron microscopy / T. Yano, Y. Murakami, D. Shindo, S. Kuramoto // Acta Mater. – 2009. – **57**. – P. 628–633.
22. Mescheryako Yu. I. and Divakov A. K. Affect of shock-induced phase transformations on dynamic strength of titanium alloys // Int. J. Impact Eng. – 2001. – **26**. – P. 497–508.
23. Formation of a shock deformation induced  $\omega$  phase in Zr 20 Nb alloy / G. K. Dey, R. Tewari, S. Banerjee et al. // Acta Mater. – 2004. – **52**. – P. 5243–5254.
24. Влияние структурных и фазовых превращений, инициированных ультразвуковой ударной обработкой, на сопротивление коррозии сплавов на основе циркония / Н.И. Хрипта, Б. Н. Мордюк, О. П. Карасевская и др. // Металлофизика и новейшие технологии. – 2008. – Спецвып. № 30. – С. 369–382.
25. Влияние ультразвуковой ударной обработки на структуру поверхностного слоя и сопротивление микропластической деформации тонких проволок из сплавов на основе циркония / Н. И. Хрипта, Г. И. Прокопенко, Б. Н. Мордюк и др. // Там же. – 2008. – **30**, № 8. – С. 1065–1077.
26. Козлов А. В., Мордюк Н. С., Пискун Н. А. Экспериментальные методики для изучения процесса однонаправленной пластической деформации металлов в ультразвуковом поле. – К., 1987. – 27 с. (Препр. / Ин-т металлофизики; №13.87).
27. Mordyuk B. N. Flow stress behavior of polycrystalline Ni under combined magneto- and acousto-plastic effects // Mater. Sci. Eng. A. – 2005. – **397**. – P. 322–329.
28. Деформационное упрочнение и разрушение поликристаллических металлов / В. И. Трефилов, В. Ф. Моисеев, Э. П. Печковский и др. – К.: Наук. думка, 1989. – 256 с.
29. Моисеева И. В., Моисеев В. Ф., Пищак В. К. Особенности пластической деформации и деформационного упрочнения поликристаллического серебра при низких температурах // Металлофизика и новейшие технологии. – 1992. – **14**, № 9. – С. 28–36.
30. Багарицкий Ю. А., Носова Г. И., Тагунова Т. В. Закономерности образования метастабильных фаз в сплавах на основе титана // ДАН СССР. – 1958. – **122**. – С. 593–596.
31. Characterization of nanophase precipitation in a metastable  $\beta$  titanium-based alloy by electrical resistivity, dilatometry and neutron diffraction / T. Gloriant, G. Texier, F. Sun et al. // Scripta Mater. – 2008. – **58**. – P. 271–274.
32. Aging response of coarse- and fine-grained  $\beta$  titanium alloys / O. M. Ivasishin, P. E. Markovsky, S. L. Semiatin, C. H. Ward // Mater. Sci. Eng. A. – 2005. – **405**. – P. 296–305.
33. Nanoscale mechanism and intrinsic structure related deformation of Ti-alloys / J. Eckert, J. Das, W. Xu, R. Theissmann // Ibid. – 2008. – **493**. – P. 71–78.
34.  $\omega$ -Assisted nucleation and growth of  $\alpha$  precipitates in the Ti–5Al–5Mo–5V–3Cr–0.5Fe  $\beta$  titanium alloy / S. Nag, R. Banerjee, R. Srinivasan et al. // Acta Mater. – 2009. – **57**, № 7. – P. 2136–2147.
35. Luhman T. S., Taggart R., and Polonis D. H. A resistance anomaly in beta stabilized Ti–Cr alloys // Scripta Metall. – 1968. – **2**. – P. 169–172.
36. Ames S. L. and McQuillan A. D. The resistivity-temperature-concentration relationships in the system niobium-titanium // Acta Metall. – 1954. – **2**. – P. 831–836.
37. Ho J. C. and Collins E. W. Anomalous electrical resistivity in titanium-molybdenum alloys // Phys. Rev. B. – 1972. – **6**, №10. – P. 3727–3738.

Одержано 22.01.2010