

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ  
«МИСИС»

На правах рукописи

Токмачева-Колобова Анастасия Юрьевна

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРУКТУРНЫХ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ТИТАНЕ  
И НИКЕЛИДЕ ТИТАНА ПРИ ИМПУЛЬСНЫХ ВНЕШНИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ**

05.16.09 – «Материаловедение (металлургия)»

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель  
доктор физ.-мат. наук, профессор,  
Прокошкин Сергей Дмитриевич

Москва – 2021

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность темы**

Одной из актуальных и востребованных на практике задач материаловедения в настоящее время является изучение закономерностей и механизмов формирования и перестройки структуры металлов и сплавов при ударно-волновом нагружении, а также после его завершения, когда в сформированной в неравновесных условиях структуре протекают процессы возврата и рекристаллизации.

Известно, что максимальные импульсные давления сжатия металлов и газов, которые на сегодняшний день могут быть достигнуты в процессе ударно-волнового нагружения, составляют более 100 МБар. При этом измеряемые скорости деформации по порядку величины составляют до  $10^8 \text{ с}^{-1}$ . Структура металлов и сплавов при нагружении ударными волнами изменяется при одновременном действии нескольких факторов: высокого давления, высокоскоростной пластической деформации в специфических условиях, наличии сжимающих напряжений в волне нагрузки и растягивающих – в волне разгрузки. Эти процессы в большинстве исследованных случаев сопровождаются интенсивным разогревом образцов. Высокое давление в ударной волне способствует протеканию фазовых превращений, происходящих с уменьшением удельного объема и образованием фаз высокого давления.

В связи с необходимостью прогнозирования поведения металлических материалов в условиях рассматриваемых экстремальных воздействий актуальным является проведение исследований изменения их структуры и фазового состава в приповерхностных слоях и объеме, поскольку процессы диссипации энергии ударных волн при распространении от поверхности вглубь материала могут приводить к формированию градиентных структур или значительному изменению плотности деформационных дефектов по мере удаления от свободной поверхности образцов из рассматриваемых материалов. Существенный интерес представляет установление закономерностей изменения структурно-фазового состояния в условиях различных видов импульсных внешних воздействий на примере как чистых металлов, так и сплавов, склонных к проявлению фазовых, в частности мартенситных, превращений и двойникования.

Титан и сплавы на его основе являются одними из наиболее востребованных материалов в медицине и технике. Основными преимуществами указанных материалов является их малый удельный вес, высокая прочность, биосовместимость и высокая коррозионная стойкость. Существенных успехов в повышении прочности с сохранением пластичности титана удастся достичь путем формирования наноструктурированного (НС) (с размером зерен менее 0,1 мкм), субмикроструктурного (СМК) (размер зерен 0,1 – 1 мкм) и ультрамелкозернистого (УМЗ) (размер зерен 1 – 10 мкм) состояний воздействием пластической деформацией в сочетании с традиционными способами механико-термической обработки. При этом деформирование металлов может проводиться как при обычных, так и при высоких скоростях деформации. В меньшей степени изучены закономерности и механизмы формирования СМК и НС состояний в сплавах, проявляющих сложную последовательность фазовых превращений при механико-термической обработке. К таким материалам относится, например, никелид титана, который в зависимости от структурного состояния демонстрирует необычное сочетание высоких механических и уникальных функциональных свойств: сверхупругости и эффекта памяти формы.

Постоянно возрастающие требования к улучшению служебных характеристик готовых изделий из указанных материалов обуславливают актуальность проведения научных исследований в данной области. При этом перспектива улучшения служебных характеристик изделий из рассматриваемых материалов во многом определяется успехами в исследовании закономерностей и физических механизмов явлений и процессов, протекающих при различных обработках, которые проводят с целью модификации структурно-фазового состояния, как объема материала, так и приповерхностных слоев.

Сплавы никелида титана широко применяются в различных отраслях медицины и техники для решения таких задач, как изготовление элементов конструкций летательных аппаратов в авиа- и космической технике, а также функциональных материалов с проявлением эффекта памяти формы. Последнее определяет чрезвычайно широкий спектр применения сплавов никелида титана в качестве функциональных материалов в костной имплантологии, в качестве материалов для экзоскелетов в медицине и ветеринарии, а также в технике в качестве абсорберов энергии удара и вибрации, датчиков повышения температуры в противопожарных системах и других многочисленных приложениях. Установление закономерностей изменения структуры титана и никелида титана при динамическом нагружении позволит анализировать возможность применения и предсказывать поведение данных материалов в реальных условиях эксплуатации в соответствии с существующими практическими потребностями.

Анализ имеющейся к настоящему времени научной литературы показывает, что существует большое число работ, посвященных изучению изменения структуры титана и никелида титана при различных видах импульсных внешних воздействий, таких как взрывное нагружение, нагружение с использованием разрезного стержня Гопкинсона и лазерная обработка. Однако до сих пор, в известных автору работах, в рамках одного комплексного исследования сравнение изменения структуры и фазового состава титана и никелида титана в различных исходных структурных состояниях при указанных видах импульсных ударно-волновых нагружений не проводили.

В связи с изложенным выше **целью** настоящей работы является сравнительный анализ закономерностей изменения структуры и фазового состава технически чистого титана и никелида титана в различных исходных структурных состояниях после импульсного ударно-волнового нагружения различными методами: взрывным нагружением, динамическим нагружением методом Кольского с использованием разрезного стержня Гопкинсона и лазерной обработкой импульсами фемто- и наносекундной длительности. Такая обработка позволяет существенно улучшить характеристики механических свойств листовых образцов титановых сплавов за счет модификации структуры и свойств тонких приповерхностных слоев.

Для достижения указанной цели были сформулированы следующие **задачи**:

1. Изучить структуру сплава Ti-50,7 % Ni (никелид титана) в исходном состоянии поставки, полученном горячей поперечно-винтовой прокаткой с последующим охлаждением на воздухе, и после различных видов термомеханической обработки.
2. Исследовать изменения структуры и фазового состава крупнозернистого и нанокристаллического сплава Ti-50,7 % Ni в результате ударно-волнового воздействия металлическим ударником, разогнанным до высокой скорости с помощью порохового заряда.
3. Исследовать изменения структуры никелида титана в различных исходных структурных состояниях после динамического нагружения методом Кольского с использованием разрезного стержня Гопкинсона.
4. Изучить изменения структуры поверхности и приповерхностных слоев, а также их влияние на механические свойства исследуемых сплавов никелида титана, технически чистого титана и титанового сплава Ti-6Al-4V и при воздействии импульсным лазерным излучением.
5. Выявить общие закономерности и отличия в развитии процессов структурных и фазовых прекращений в титане и никелиде титана при указанных выше видах импульсных внешних воздействий.

#### **Научная новизна диссертационной работы**

1. Установлены закономерности изменения структурно-фазового состояния сплава никелида титана Ti-50,7 % Ni в исходных крупнозернистом и нанокристаллическом

состояниях в результате взрывного ударно-волнового нагружения и динамического сжатия с использованием разрезного стержня Гопкинсона.

2. На основании проведения сравнительного анализа выявлены особенности изменения структуры и фазового состава приповерхностных слоев никелида титана и технически чистого титана в результате обработки лазерными импульсами наносекундной длительности под тонким слоем воды.

3. Обоснованы возможные физические механизмы процесса наноструктурирования приповерхностных слоев исходного субмикроструктурного титана в результате лазерной обработки импульсами наносекундной длительности: фазовая перекристаллизация  $\alpha \rightarrow \omega \rightarrow \alpha$  и динамическая рекристаллизация.

4. Обнаружено существенное влияние сформированных обработкой фемтосекундным лазерным облучением наноструктурированных тонких приповерхностных слоев на механические свойства тонких образцов технически чистого титана, заключающееся в увеличении пластичности при сохранении уровня прочности.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

1. Выявленные в работе закономерности и проведенный анализ имеющихся в литературе данных по изучению изменений структурно-фазового состояния технически чистого титана марки ВТ1-0 и сплава никелида титана Ti-50,7 % Ni в результате различных видов импульсных внешних воздействий частично апробированы в производственных условиях и могут быть использованы в дальнейшем для разработки и будущей коммерциализации способов поверхностной модификации данных материалов и готовых изделий с широкими перспективами их освоения в промышленности.

2. Проведенные систематические исследования микроструктуры и анализ возможных физических механизмов изменения структурно-фазового состояния приповерхностных слоев исследуемых материалов позволяют уточнить модель их поведения в условиях импульсного динамического нагружения и могут быть использованы для уточнения прогноза ресурса работы готовых изделий из исследованных промышленных сплавов, что необходимо для решения реальных практических задач.

3. Результаты изучения особенностей микроструктурирования поверхности титанового сплава ВТ6 использованы для оптимизации режимов лазерной обработки дентальных имплантатов с целью улучшения их биосовместимости, применяющиеся на практике в ООО «Лазерный центр» (г. Санкт-Петербург).

4. Разработан способ и отработаны оригинальные режимы очистки поверхностей, используемых в ГНЦ НИИ нейрохирургии им. Н.Н. Бурденко, черепных имплантатов, полученных с использованием 3D-аддитивных технологий, путем обработки перекрывающимися импульсами наносекундной длительности в режиме сканирования пучка по поверхности изделия. Зарегистрировано «ноу-хау» по теме: «Способ лазерной очистки поверхностей заготовок медицинских титановых имплантатов, полученных с применением 3D-аддитивных технологий» (Объект интеллектуальной собственности Института проблем химической физики РАН, приказ №Зрсо от 27.09.2021 г.).

### **Методология и методы исследования**

В настоящей работе исследования структуры и фазового состава проводились взаимодополняющими современными методами оптической металлографии, растровой и просвечивающей электронной микроскопии (с возможностью анализа элементного состава) в комплексе с рентгеновской дифрактометрией. В частности, были получены тонкие фольги (ламели) из приповерхностных слоев образцов в плоскости, перпендикулярной его поверхности, с использованием прицельной вырезки ламелей в камере растрового электронно-ионного микроскопа сфокусированным ионным пучком и последующего ионного утонения до тонкой фольги для просмотра в просвечивающем электронном микроскопе. Механические свойства определяли путем проведения

испытаний на растяжение и усталость. Обработку полученных данных проводили с использованием стандартных методик статистического анализа.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Закономерности формирования структурно-фазового состояния в сплаве Ti – 50,7 % Ni в исходных нанокристаллическом и крупнозернистом состояниях в результате взрывного ударно-волнового нагружения.

2. Сравнительные особенности изменений структурно-фазового состояния титана и никелида титана в результате динамического нагружения методом Кольского с использованием разрезного стержня Гопкинсона и воздействия лазерными импульсами наносекундной длительности.

3. Обоснование возможности реализации структурно-физических механизмов (фазовой перекристаллизации  $\alpha \rightarrow \omega \rightarrow \alpha$  и динамической рекристаллизации) наноструктурирования приповерхностных слоев субмикроструктурного титана в результате импульсной лазерной обработки.

4. Результаты исследования влияния обработки ультракороткими лазерными импульсами на механические свойства технически чистого титана.

**Степень достоверности полученных результатов** обеспечена использованием комплекса взаимодополняющих методов исследования, реализованных на современном аналитическом оборудовании, и проведением статистической обработки результатов измерений. Полученные результаты не противоречат известным данным, имеющимся в существующей отечественной и зарубежной литературе. Результаты исследований опубликованы в отечественных и зарубежных рецензируемых журналах.

#### **Апробация работы**

Полученные в рамках настоящей работы результаты были представлены на следующих международных и российских конференциях: Четвертая международная конференция «Сплавы с памятью формы» (Москва, 2021), X-я Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур ПРОСТ-2020/2021» (Москва, 2021), Шестой междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 2020), VII Всероссийская конференция по наноматериалам «НАНО-2020» (Москва, 2020), международная научная конференция «Актуальные проблемы прочности» (Витебск, 2018, Минск, 2020), восемнадцатый Израильско-Российский двусторонний семинар «Оптимизация состава, структуры и свойств металлов, оксидов, композитов, нано- и аморфных материалов» (Израиль, 2019), международный симпозиум FLAMN-19 «Основы лазерных микро- и нанотехнологий» (Санкт-Петербург 2019), международная конференция «Сверхбыстрая оптика» (Москва, 2019, 2020), научно-технический семинар «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов» (Москва, 2019), 12–16 Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» (Москва, 2015–2019), IX-я Евразийская научно-практическая конференция «Прочность неоднородных структур ПРОСТ-2018» (Москва, 2018), четвертый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (Москва, 2018), VII международная конференция «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов» (Москва, 2017), XXII Петербургские чтения по проблемам прочности (Санкт-Петербург, 2016), 4-ая международная конференция «Новые функциональные материалы и высокие технологии» NFMHT-2016 (Монтенегро, 2016), VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи НАНО-2016 (Москва, 2016).

Часть работы выполнялась в рамках проектов РФФИ «Аспиранты» №19-32-90017 «Исследование изменений структурно-фазового состояния поверхности и

приповерхностных слоев сплавов на основе титана и никеля при импульсных внешних воздействиях» (2019 – 2021 гг.), РФФ №19-12-00221 «Изучение кинетики образования и развития повреждаемости при длительном нагружении наноструктурных и субмикроструктурных металлов и сплавов с целью разработки научных основ и практических путей оценки и повышения их долговечности (эксплуатационного ресурса)» (2019 – 2021 гг.), РФФ №15-12-30010 «Изучение физических закономерностей формирования и деградации нанокристаллической структуры и механических свойств в титане и его сплавах при деформационных и термических воздействиях» (2015 – 2017 гг.).

### **Получены награды**

1. Стипендия Президента Российской Федерации для аспирантов в 2018/2019 и 2019/2020 годах.
2. Стипендия Программы поддержки технического образования Фонда «Алкоа» в 2015/2016 и 2016/2017 годах.
3. Серия наград (грамоты, дипломы) за лучшие доклады, сделанные на секциях молодых ученых российских и международных научных конференций и семинаров.

### **Публикации**

Основное содержание диссертации опубликовано в 18 печатных работах, в том числе 6 в изданиях, рекомендованных ВАК и индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, зарегистрировано 1 ноу-хау.

### **Личный вклад автора**

Основные результаты, представленные в диссертационной работе, получены лично автором или при его непосредственном участии.

### **Объем и структура диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, выводов и одного приложения. Работа изложена на 107 листах формата А4, содержит 49 рисунков, 5 таблиц. Список использованных источников включает 145 наименований.

## **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**В первой главе** проведен обзор современного состояния исследований в области, соответствующей тематике диссертации. Описаны особенности формирования наноструктурированного/нанокристаллического, субмикроструктурного и ультрамелкозернистого структурных состояний в сплавах на основе титана и в никелиде титана при воздействии интенсивной пластической (мегапластической) деформацией, а также различными методами термомеханической обработки. Анализируется изменение структуры и фазового состава указанных материалов в результате механического ударно-волнового нагружения. Рассмотрены особенности изменений структурно-фазового состояния сплавов на основе титана и никелида титана в результате ударно-волнового воздействия на поверхность короткими (наносекундными) и ультракороткими (пико- и фемтосекундными) лазерными импульсами. Обсуждается влияние такого воздействия на физико-химические, механические свойства и другие характеристики рассматриваемых материалов. На основании проведенного анализа литературных данных, включая полученные ранее с участием автора, обоснована необходимость проведения дальнейших исследований, поставлены цель и задачи диссертационной работы.

**Во второй главе** охарактеризован химический состав и описаны исходное структурное состояние выбранных для исследования материалов и применяемые способы ударно-волнового нагружения и методы экспериментальных исследований и испытаний.

В качестве основных материалов для исследований были выбраны нелегированный титан марки ВТ1-0 (химический состав приведен в таблице 1) и сплав Ti – 50,7 % Ni (никелид титана), химический состав которого представлен в таблице 2.

Таблица 1 – Химический состав титана марки ВТ1-0

Сплав ВТ1-0	Элементы, молярная доля, %, Ti–основа						
	Al	Fe	Si	O	C	N	H
Требование ГОСТ 19807-91	≤ 0,7	≤ 0,25	≤ 0,1	≤ 0,2	≤ 0,07	≤ 0,04	≤ 0,006
Фактически	0,01	0,12	0,002	0,143	0,004	0,003	0,0008

Таблица 2 – Химический состав сплава Ti – 50,7 % Ni

Сплав Ti–50,7 % Ni	Элементы, молярная доля, %					
	Ni	Ti	O	C	H	N
	50,75	49,15	0,043	0,041	0,001	0,003

Часть исследований была проведена на титановом сплаве Ti-6Al-4V (ВТ6) (химический состав представлен в таблице 3).

Таблица 3 – Химический состав сплава Ti-6Al-4V (ВТ6)

Сплав ВТ6	Элементы, молярная доля, %, Ti–основа								
	Al	V	Zr	Fe	Si	O	C	N	H
	6,46	3,84	0,02	0,083	0,010	0,166	0,005	0,003	0,003

Субмикроструктурное (СМК) состояние в титане было получено методами механико-термической обработки путем сочетания поперечно-винтовой и продольной прокатки и последующего отжига при температуре 350 °С в течение 3 часов для снятия макронапряжений. Средним размер элементов зеренно-субзеренной структуры составляет  $193 \pm 10$  нм. Крупнозернистое (КЗ) состояние (средний размер зерен  $31 \pm 4$  мкм) формировали путем отжига образцов в СМК состоянии при температуре 870 °С в течение 52 часов в лабораторных печах «Nabertherm».

Структура сплава Ti – 50,7 % Ni в исходном состоянии поставки была сформирована в результате горячей поперечно-винтовой прокатки при температуре 850 – 900 °С с последующим охлаждением на воздухе. Для проведения исследований из прутка диаметром 20 мм были вырезаны образцы и проведен изотермический отжиг при температуре 700 °С в течение 20 минут для формирования крупнозернистого состояния (средний размер зерен  $26 \pm 2$  мкм). Стоит отметить, режим отжига никелида титана подбирали на основании проведенных ранее (до постановки задач настоящей диссертационной работы) с участием автора диссертации исследований изменений структуры технически чистого титана и изучения эволюции структуры сплава никелида титана при изотермических отжигах таким образом, чтобы размер зерен никелида титана был близким к соответствующему, как для технически чистого титана.

Нанокристаллическое состояние (средний размер зерен аустенита  $56 \pm 4$  нм) в исследуемом сплаве было получено путем отжига при 400 °С, 1 ч образцов с частично аморфизованной структурой, сформировавшейся в результате электропластической деформации прокаткой.

В настоящей работе ударно-волновое нагружение проводили тремя различными методами с последующим комплексным исследованием формирующейся структуры и изменения фазового состава выбранных материалов с использованием оптической, растровой и просвечивающей электронной микроскопии, а также рентгеноструктурного анализа.

Ступенчатое ударно-волновое нагружение образцов никелида титана до пика давления порядка 40 ГПа проводили на оборудовании лаборатории Физической химии

высоких давлений ИПХФ РАН (г. Черноголовка). Образцы в форме дисков диаметром 10 мм и толщиной 0,5 мм помещали в титановую шайбу, к которой для защиты от контакта с окружающим металлом с обеих сторон прикладывали диски из никелида титана и затем диски вольфрама для усиления давления сжатия, как показано на рисунке 1. Полученную «слодку» помещали в специальное углубление в цилиндрической медной ампуле сохранения и ампулу сохранения вставляли в стальное охранное кольцо. В данной схеме нагружения ударное воздействие осуществляется алюминиевым ударником, разогнанным продуктами взрыва до скорости 2 км/с. Соотношения размеров ударника, ампулы сохранения и исследуемых образцов обеспечивали одномерное ударно-волновое нагружение центральной части образцов импульсом сжатия микросекундной длительности.

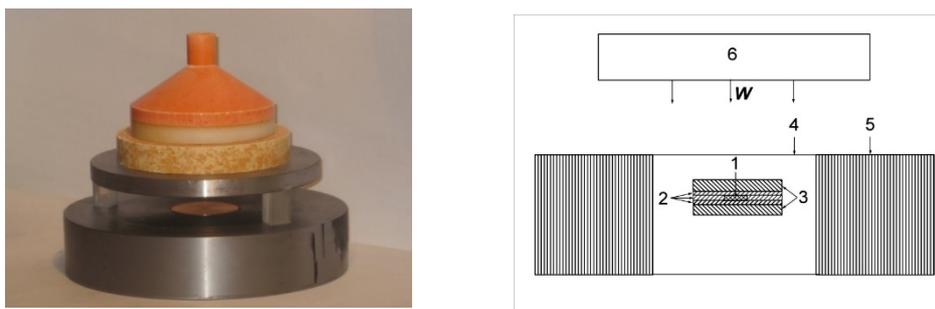


Рисунок 1 – Схема ударно-волнового нагружения плоской ампулы сохранения металлическим ударником, разогнанным воздействием заряда взрывчатого вещества: а) – общий вид установки; б) – схема: 1 – образец, 2 – диски из никелида титана, 3 – вольфрамовые диски, 4 – медная ампула сохранения, 5 – стальное охранное кольцо, 6 – ударник

Динамическое нагружение образцов никелида титана в виде цилиндров диаметром 6 мм и высотой 12 мм методом Кольского с использованием разрезного стержня Гопкинсона диаметром 20 мм было проведено в Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского (г. Нижний Новгород) на установке РСГ-20 в по схеме, представленной на рисунке 2.

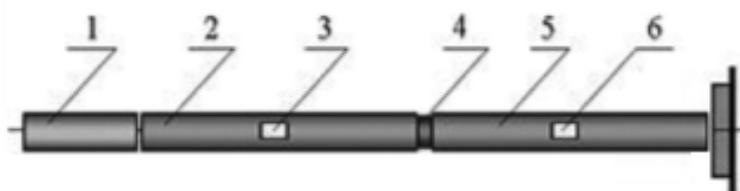


Рисунок 2 – Схема нагружения методом Кольского с использованием разрезного стержня Гопкинсона: 1 – ударник, 2, 5 – стержни, 4 – образец, 3, 6 – тензодатчики

В процессе нагружения образец зажат между двумя упругими стальными стержнями. Ударник из высокопрочной стали выстреливают в данную конструкцию с заданной начальной скоростью. Образец при этом претерпевает упруго-пластическую деформацию, в то время как стержни деформируются упруго. С помощью тензодатчиков, закрепленных на боковых поверхностях стержней, измеряют значение деформации. Вместе с этим, с использованием светового измерителя скорости регистрируется скорость летящего в стволе ударника из высокопрочной стали.

Лазерную обработку проводили на факультете лазерной фотоники и оптоэлектроники Университета ИТМО (г. Санкт-Петербург). Образцы титана и никелида титана облучали с использованием промышленного иттербиевого импульсного

волоконного лазера «Минимаркер-2-20А4» со следующими параметрами: длина волны  $\lambda=1064$  нм, длительность импульса  $\tau \sim 100$  нс, плотность мощности энергии излучения  $F=2$  ГВт/см<sup>2</sup>, энергия в импульсе 2 мДж, частота следования импульсов 50 кГц, скорость сканирования  $v = 1500$  мм/с. Толщина слоя воды, покрывающего поверхность образца, составляла 2 мм. Образцы титанового сплава ВТ6 облучали на воздухе с длиной волны  $\lambda=1064$  нм, длительностью импульса  $\tau \sim 100$  нс, плотностью мощности энергии излучения  $F=5,7 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>, частотой следования импульсов  $\nu = 1,6$  кГц, скоростью сканирования  $v = 5$  мм/с.

Тонкие пластины титана толщиной 0,2 – 0,5 мм облучали на воздухе с использованием фемтосекундного Ti:Sa лазера на установке «Авеста Проект» с длиной волны  $\lambda = 744$  нм, длительностью импульсов около 100 фс при плотности энергии  $F = 0,3$  Дж/см<sup>2</sup>, энергией в импульсе до 8 мДж, с частотой следования импульсов 10 Гц и скоростью сканирования  $v = 18$  мкм/с. Обработку проводили в Физическом институте им. П.Н. Лебедева РАН (г. Москва).

Для исследований микроструктуры использовали современные оптические микроскопы Olympus GX51 и Альтами. Подготовку металлографических шлифов осуществляли на установке LaboPol-5 Struers.

Морфологию поверхности экспериментальных образцов изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на растровом электронном микроскопе Quanta 600 FEG.

Микроструктуру и фазовый состав образцов после различных воздействий исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии тонких фольг, в том числе при сканировании электронного пучка при высоком разрешении (ПЭМ и СПЭМ, соответственно) на приборах FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN, JEOL JEM-2100 и FEI Tecnai Osiris при ускоряющем напряжении 200 кВ.

Микроструктуру приповерхностных слоев исследуемых материалов изучали на тонких фольгах (ламелях), которые были вырезаны сфокусированным ионным пучком (ФИП) галлия (Ga<sup>+</sup>) в направлении перпендикулярном поверхности образца (метод «cross-section») на оборудовании ЦКП ФНИЦ «Кристаллография и фотоника» – растровом электронно-ионном микроскопе FEI Scios Dual Beam и в ЦКП НИТУ «МИСиС» на ионном сканирующем микроскопе FEI Strata FIB 201.

На рисунке 3 показаны этапы изготовления ламели на примере образца никелида титана после лазерного облучения под водой.

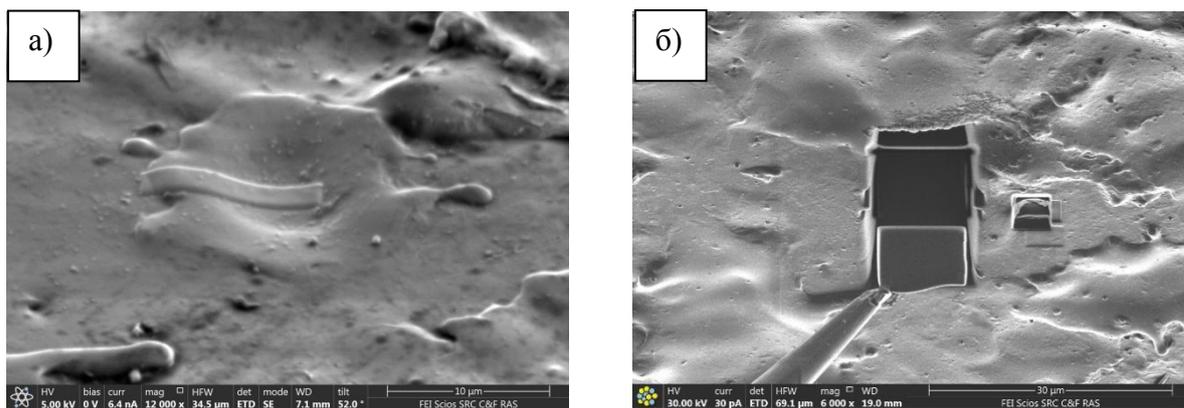


Рисунок 3 – Этапы изготовления ламели на примере образца никелида титана после лазерного облучения под водой: а) – нанесение защитного слоя платины на выбранную область; б) – отделение и перемещение заготовки, приваренной к манипулятору, из места изготовления фольги

Математическую обработку полученных данных и построение гистограмм распределения элементов структуры по размерам проводили с использованием программного обеспечения «ImageScore».

Рентгеноструктурный анализ образцов никелида титана проводили на дифрактометрах Rigaku Ultima IV и ДРОН-3М с фокусировкой по Бреггу-Брентано на излучении Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$ ) в диапазоне углов  $2\theta$  25 – 130° с шагом 0,02° и экспозицией 1 с. Обработку полученных рентгенограмм проводили с помощью программного обеспечения Crystallographica Search-Match и PDXL 2. Для испытаний на растяжение использовали электромеханическую испытательную машину Instron 5882 со скоростью деформации 1,5 мм/мин и экстензометр с рабочей длиной 10 мм.

Микротвердость образцов измеряли методом Виккерса с помощью микротвердомера ПМТ-3 при нагрузке 100 г, выдерживая индентор в течение 15 секунд. Для каждой точки проводили около 10 измерений для определения среднего значения.

Испытания на растяжение образцов титана в виде двусторонних лопаток с рабочей частью размерами 2×0,5×27 мм и 2×0,2×27 мм проводили на электромеханической испытательной машине Instron 5882 со скоростью деформации 1,5 мм/мин с использованием экстензометра с рабочей длиной 10 мм.

Механические испытания на усталость проводили на электродинамической испытательной машине Instron Electropuls 3000 по схеме консольного изгиба с частотой колебаний 10 Гц при комнатной температуре в симметричном режиме (коэффициент асимметрии цикла  $R = -1$ ) при жестком нагружении (при постоянной амплитуде стрелы прогиба).

**Третья глава** посвящена описанию особенностей формирующегося поверхностного рельефа в результате импульсного лазерного облучения в различных средах (на воздухе и в воде) на примере технически чистого титана (марки ВТ1-0), никелида титана и сплава Ti-6Al-4V (ВТ6). Проводится анализ влияния внешней среды на характер формирующегося рельефа в процессе облучения.

Как известно, при воздействии импульсного лазерного облучения на поверхность металлических материалов с энергией выше порога абляции происходит мгновенное испарение приповерхностных слоев (абляция) и образуется плазма с высокими температурой и давлением, которая при расширении излучает ударные волны. В результате такого воздействия на поверхности материала формируется развитый рельеф и происходит изменение структуры в приповерхностном слое. В зависимости от мощности излучения, длины волны, длительности и частоты следования импульсов на поверхности металлических материалов может, как известно, образовываться квазипериодическая многомасштабная структура.

Тонкий слой воды или другой жидкости над облучаемой поверхностью, или еще более эффективно – твердое прозрачное для лазерного луча покрытие, позволяет многократно (в случае воды – в 4 – 10 раз) усилить давление, генерируемое в ударной волне, и приводит к увеличению длительности ее воздействия в два раза по сравнению с режимом облучения, называемом «прямой абляцией», когда облучаемый образец находится в вакууме, и образующаяся плазма свободно расширяется. В связи с этим в настоящей работе облучение титана и никелида титана лазерными импульсами наносекундной длительности проводили под тонким слоем воды толщиной 2 мм. Титановый сплав ВТ6 облучали на воздухе.

В результате лазерного облучения импульсами наносекундной длительности на воздухе на поверхности исследуемого титанового сплава ВТ6 по выбранному режиму облучения формируется квазипериодический развитый рельеф, состоящий из бороздок и впадин шириной около 16 и 10 мкм, соответственно, в котором присутствуют элементы шарообразной формы, представляющие собой застывшие капли расплава диаметром около 5 мкм. На рисунке 4 показан общий вид такой поверхности. Преимущественно на

поверхности капля присутствует оксидный слой толщиной около 300 нм, однако также встречаются капли и без оксидного слоя.

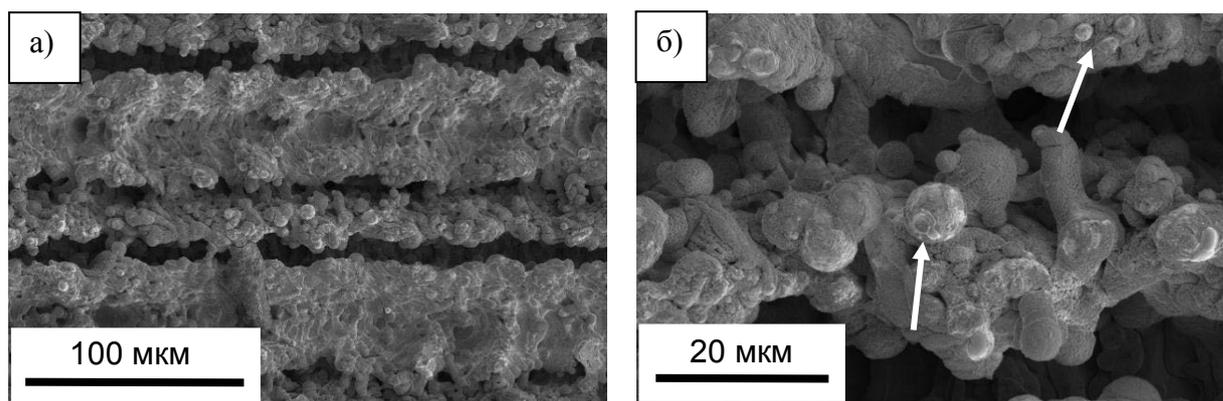


Рисунок 4 – Микроструктура поверхности титанового сплава ВТ6 после лазерной обработки импульсами наносекундной длительности на воздухе ( $\lambda=1064$  нм,  $\tau \sim 100$  нс,  $F=5,7 \cdot 10^7$  Вт/см<sup>2</sup>,  $\nu = 1,6$  кГц) при увеличении:  $\times 1500$  (а),  $\times 6000$  (б). Стрелками отмечены отдельные капли. РЭМ

Подробно изучены особенности внутреннего строения капель каждого типа. Обнаружено, что структура капель без оксидного слоя (рисунок 5) является субмикроструктурной (средний размер элементов структуры без дифференциации на зерна и субзерна составляет  $100 \pm 9$  нм). Фазовый состав представлен преимущественно  $\alpha$ - и  $\beta$ -титаном. Вместе с этим, обнаружено, что исследуемая капля имеет неоднородный элементный состав. В центре капли наблюдается область с повышенным содержанием алюминия, а в области переходного слоя между каплей и материалом-подложкой повышено содержание алюминия и кислорода, что говорит о том, что в процессе кристаллизации и последующего охлаждения внутри капли происходит перераспределение химических элементов.

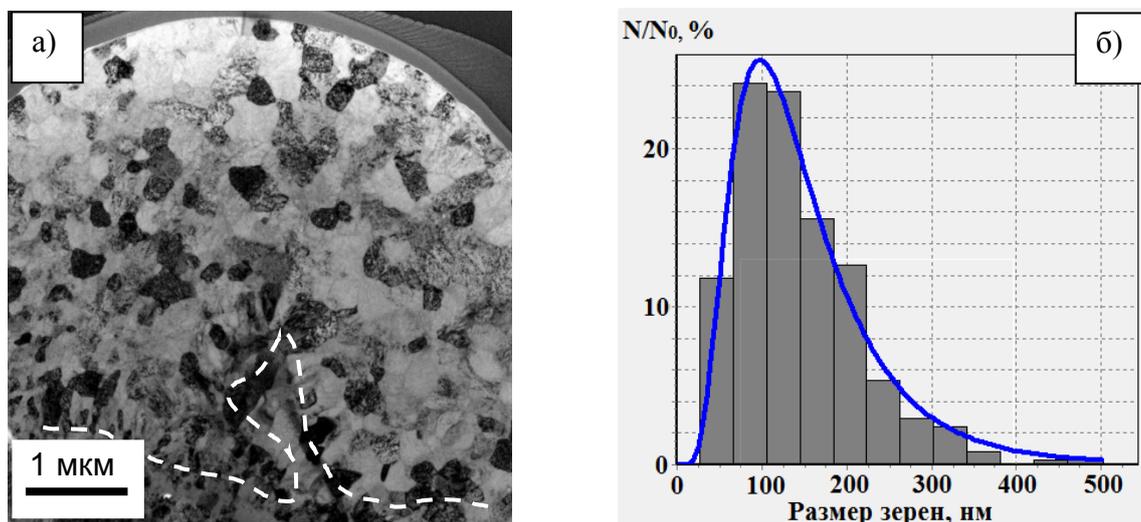


Рисунок 5 – Микроструктура отдельной капли без оксидного слоя на поверхности сплава ВТ6. ПЭМ (а), гистограмма распределения зерен/субзерен по размерам (б). Пунктирной линией на рисунке (а) выделена область с повышенным содержанием алюминия и кислорода

Структура капли с оксидным слоем состоит из нескольких слоев. Как можно видеть на рисунке 6, под оксидным слоем толщиной около 300 нм, преимущественно состоящим из оксинитрида титана, наблюдается крупнокристаллический слой  $\beta$ -титана

толщиной 500 нм. Ниже данного слоя в структуре сохраняются крупные зерна  $\alpha$ - и  $\beta$ -титана размером около 2 мкм с внутренней пластинчатой наноструктурой. Элементный состав капли практически однородный, наблюдается повышенное содержание кислорода в поверхностном оксидном слое и на границе между каплей и материалом-подложкой.

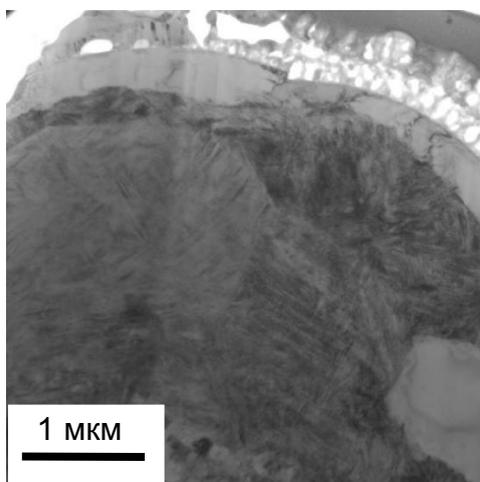


Рисунок 6 – Микроструктура капли с оксидным слоем на поверхности сплава ВТ6. ПЭМ

Аналогичная по характеру структура формируется при облучении СМК титана импульсами фемтосекундной длительности на воздухе. На поверхности появляется многомасштабный развитый рельеф, состоящий из округлых элементов диаметром от 1 до 5 мкм, которые имеют субмикромасштабную квазипериодическую структуру, состоящую из бороздок и впадин с периодом 300 нм.

Проведено сравнение особенностей поверхностного рельефа титана и никелида титана после лазерного облучения под слоем воды. Обнаружено, что в результате облучения в таких условиях на поверхности, как титана, так и никелида титана наблюдается большое количество неравномерно распределенных по площади кратеров диаметром от 10 до 30 мкм в местах попадания лазерных импульсов (рисунок 7). Площадь поверхности, покрытая кратерами, составляет около 80 %.

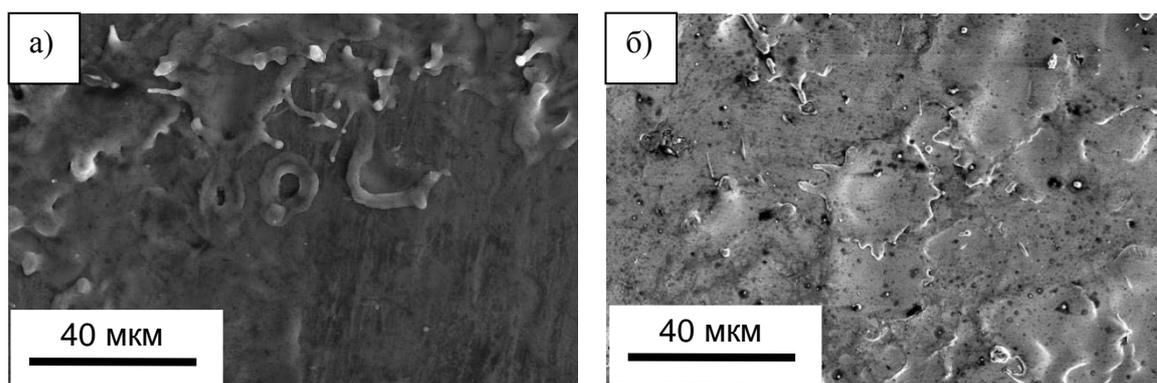


Рисунок 7 – Микроструктура поверхности после лазерной обработки импульсами наносекундной длительности под водой ( $\lambda = 1064$  нм,  $\tau \sim 100$  нс,  $F = 2$  ГВт/см<sup>2</sup>,  $\nu = 50$  кГц): а) – титана; б) – никелида титана

**В четвертой главе** проводится сравнительный анализ изменений структуры и фазового состава приповерхностных слоев и объема титана и никелида титана в различных структурных состояниях (НС, СМК и КЗ) при различных импульсных внешних воздействиях: взрывном ударно-волновом нагружении, нагружении разрезным стержнем Гопкинсона и наносекундном лазерном облучении.

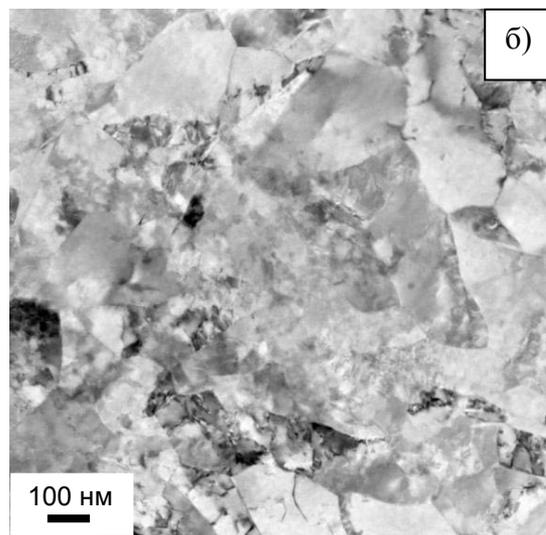
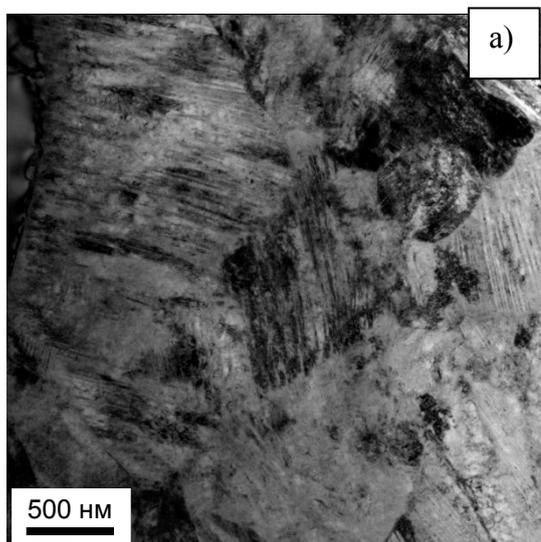
*Первый раздел* посвящен описанию структуры и фазового состава указанных материалов в состоянии поставки и в различных структурных состояниях, выбранных для проведения дальнейших исследований.

Для исследований были выбраны: титан ВТ1-0 в субмикроструктурном (размер элементов зеренно-субзеренной структуры  $193 \pm 10$  нм) и крупнозернистом состояниях (после отжига  $870^\circ\text{C}$ , 52 ч, размер зерен  $31 \pm 4$  мкм) и никелид титана в нанокристаллическом (размер зерен  $56 \pm 4$  нм) и крупнозернистом (после отжига  $700^\circ\text{C}$ , 20 мин., размер зерен  $26 \pm 2$  мкм) состояниях.

*Во втором разделе* проводится сравнение характера изменений структуры и фазового состава титана и никелида титана в результате взрывного ударно-волнового нагружения. В процессе указанного воздействия максимальное давление, генерируемое в ударной волне, достигает около 40 ГПа, скорость деформации при этом составляет  $\sim 10^6 \text{ с}^{-1}$ , происходит разогрев образца до  $150 - 200^\circ\text{C}$ .

В результате взрывного ударно-волнового нагружения нанокристаллического никелида титана внутри исходных зерен наблюдается образование пластин толщиной  $6 \pm 2$  нм (рисунки 8а, в), которые являются кристаллами R и B19'-мартенсита, что подтверждают данные рентгеноструктурного анализа (рисунок 10а). Таким образом, в никелиде титана характерное для этого сплава развитие мартенситного механизма деформации позволяет достичь при взрывном нагружении существенного измельчения структуры, в том числе для исходного нанокристаллического состояния.

В субмикроструктурном титане после указанного воздействия не происходит изменения характера и размера элементов зеренно-субзеренной структуры. Как можно видеть на рисунках 8б, г, структура титана после указанного воздействия практически не отличается от исходной. При этом на электронограммах присутствуют рефлексы  $\omega$ -фазы (фазы высокого давления) (рисунок 8е). Предполагается, что при прохождении ударной волны по материалу в процессе нагружения имеет место процесс зернограничного проскальзывания, при котором деформация происходит путем взаимного смещения зерен друг относительно друга.



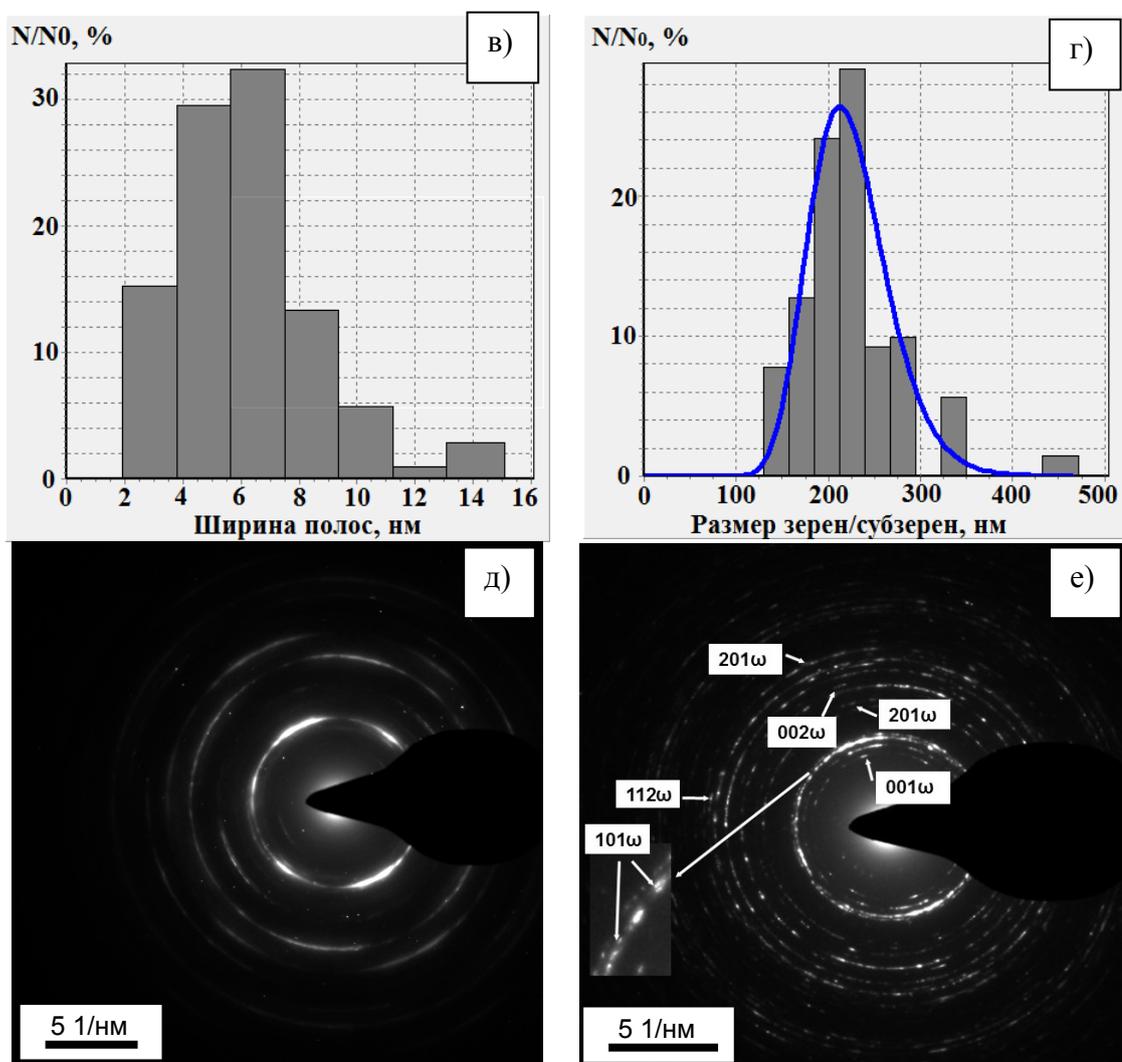


Рисунок 8 – Микроструктура после взрывного ударно-волнового нагружения, микродифракция и гистограммы распределения элементов структуры по размерам: а), в), д) – нанокристаллического никелида титана; б), г), е) – субмикроструктурного титана

В крупнозернистом состоянии никелид титана и титан ведут себя схожим образом в условиях ударно-волнового нагружения. Внутри крупных зерен никелида титана образуется полосчатая (ламеллярная) структура за счет реализации мартенситного механизма деформирования. Толщина пластин составляет  $64 \pm 7$  нм, что в 10 раз превышает соответствующее значение для никелида титана в НК состоянии, описанном выше (рисунки 9а, в). Данные полосы являются R и B19' мартенситом, что подтверждают данные рентгеноструктурного анализа, приведенные на рисунке 10б. При этом определить средний размер элементов зеренно-субзеренной структуры после деформирования не представляется возможным ввиду технических трудностей получения тонких фольг с достаточно большими просвечиваемыми для электронного пучка областями и наличия лишь малой выборки.

Микроструктура технического чистого титана, имеющего до деформирования размер зерен  $31 \pm 2$  мкм, после УВВ измельчается до СМК состояния (средний размер элементов зеренно-субзеренной структуры  $373 \pm 15$  нм). Вместе с этим внутри крупных зерен наблюдается полосчатая структура деформационного происхождения. Установлено, что толщина полос составляет  $77 \pm 6$  нм (рисунки 9б, г). На электронограммах, снятых с произвольной области, удается обнаружить единичные рефлексии  $\omega$ -фазы

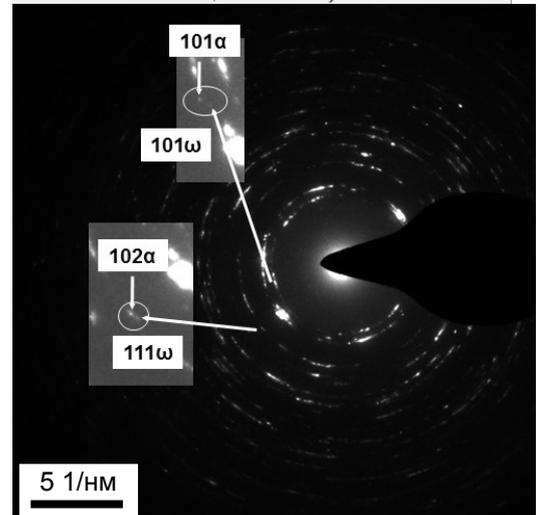
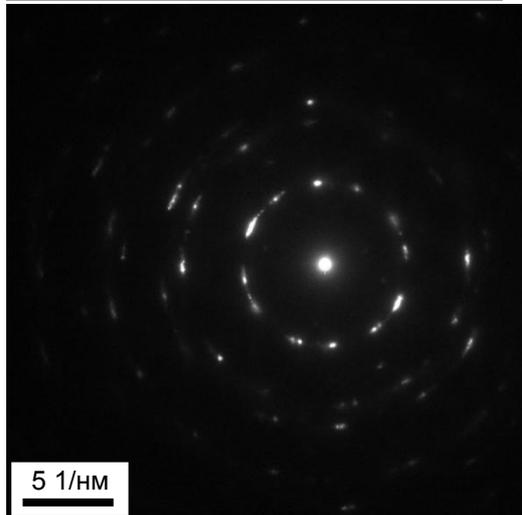
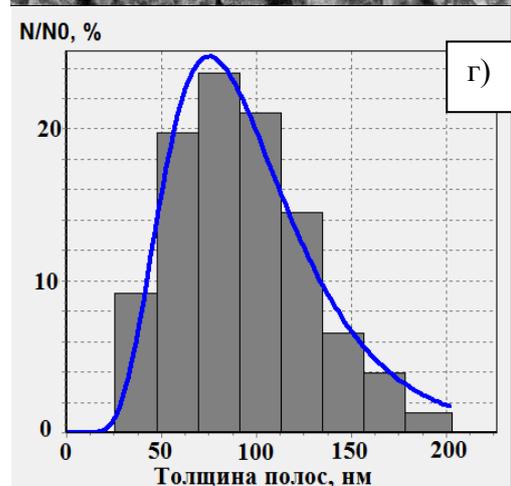
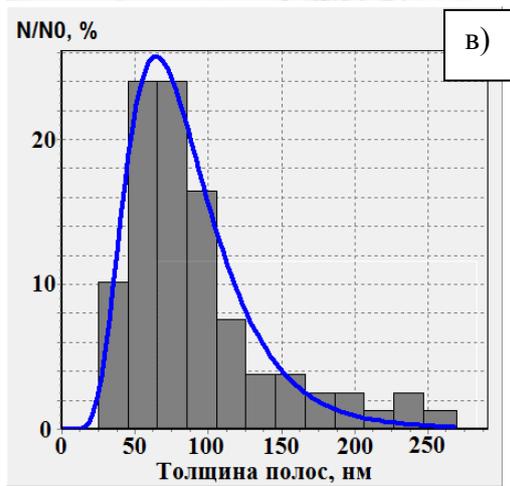
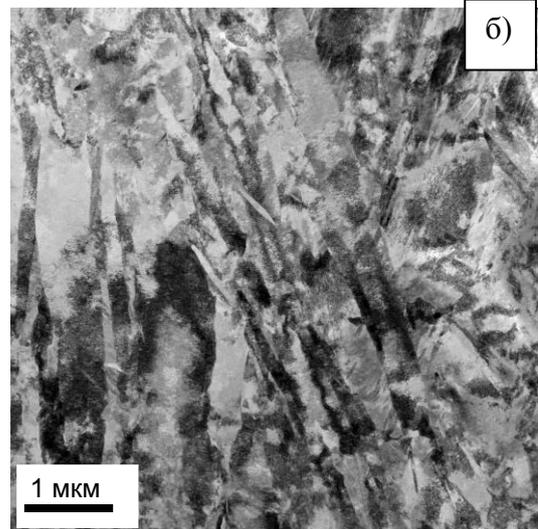
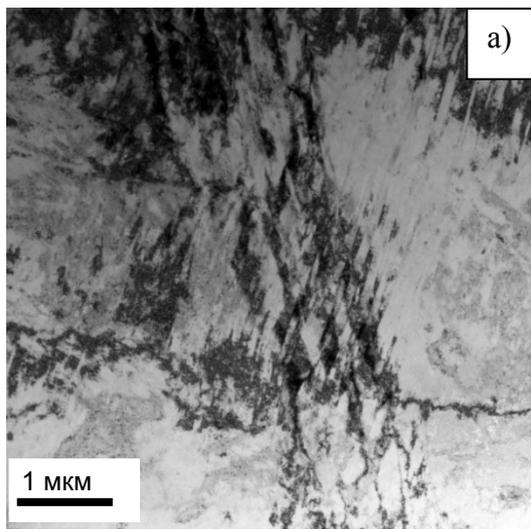


Рисунок 9 – Микроструктура крупнозернистого никелида титана (а, в) и титана (б, г) после взрывного ударно-волнового нагружения, микродифракция и гистограммы распределения толщины полос по размерам

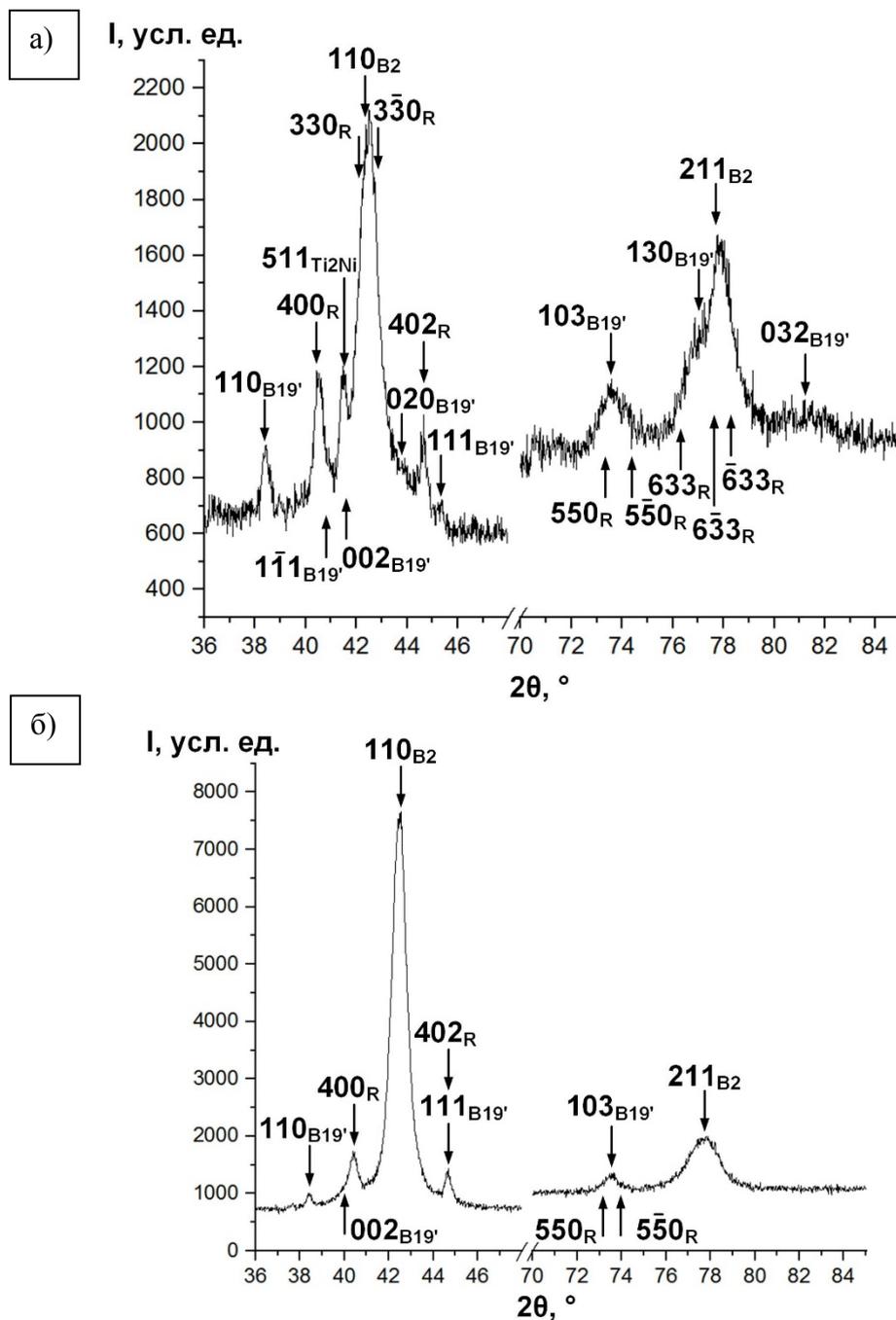


Рисунок 10 – Рентгенограммы для никелида титана после взрывного ударно-волнового нагружения: а) – в нанокристаллическом состоянии; б) – в крупнозернистом состоянии

Таким образом, в никелиде титана, как в исходных нанокристаллическом, так и крупнозернистом состояниях наблюдается формирование полосчатых элементов структуры, представляющих R и B19' мартенситные фазы толщиной от 6 до 60 нм в зависимости от исходного структурного состояния материала. При этом ширина наблюдаемых полос мартенсита зависит от размера зерен в состоянии до ударно-волнового нагружения: с увеличением исходного размера зерен ширина полос возрастает.

Никелид титана и титан в исходных НК и СМК состояниях, соответственно, демонстрируют кардинально различное поведение в условиях взрывного ударно-волнового воздействия. В никелиде титана происходит измельчение исходной нанокристаллической структуры путем образования пластин мартенсита наноразмерного масштаба, в то время как структура СМК технического чистого титана остается практически неизменной.

В изменении структуры никелида титана и титана в исходных крупнозернистых состояниях наблюдаются схожие черты. Для каждого из рассматриваемых материалов характерно образование полосчатой структуры внутри крупных зерен в результате УВВ, при этом толщина полос составляет около 70 нм. В случае никелида титана полосчатые элементы представляют собой мартенсит деформационного происхождения, а в титане – деформационные полосы.

Наряду с изменением структуры, взрывное ударно-волновое нагружение приводит к изменению фазового состава, как титана, так и никелида титана. В титане происходит образование  $\omega$ -фазы (фазы высокого давления), а в никелиде титана – R и B19'-мартенсита.

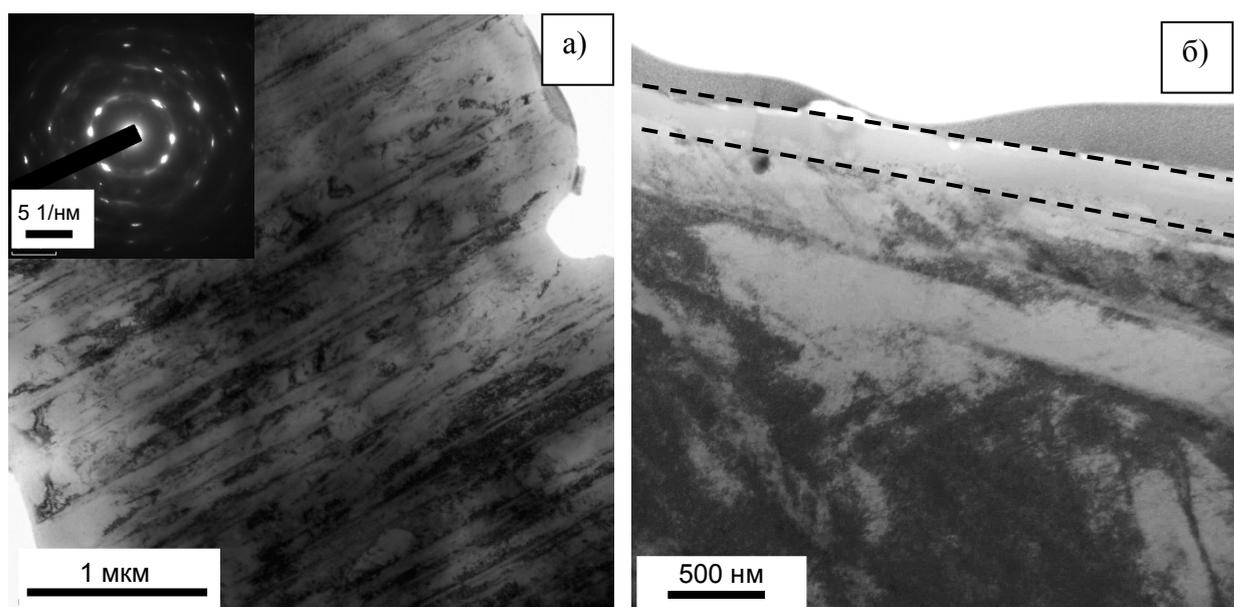
*Третий раздел* посвящен сравнительному исследованию изменений структурно-фазового состояния крупнозернистого титана и никелида титана при динамическом нагружении методом Кольского с использованием разрезного стержня Гопкинсона. Скорость деформации составляла около  $10^3 \text{ с}^{-1}$ . В процессе нагружения максимальное давление сжатия достигало 1,3 ГПа, образец нагревался до 100 °С.

В результате проведения нагружения никелида титана внутри отдельных крупных зерен появляется большое количество полосчатых элементов, ориентированных вдоль определенных кристаллографических направлений (рисунки 11а, б). В смежных зернах, имеющих большеугловые разориентировки, направление роста данных полос меняется. Толщина полос составляет  $9 \pm 3 \text{ нм}$ . Согласно данным рентгеноструктурного анализа, наблюдаемые полосы представляют собой B19'-мартенсит.

Следовательно, в результате динамического нагружения никелида титана происходит измельчение исходной крупнозернистой структуры до наноразмерного масштаба аналогичным образом, как и в случае взрывного ударно-волнового нагружения, описанном выше. Однако при нагружении методом Кольского толщина пластин мартенсита существенно меньше, чем при взрывном нагружении.

При более детальном исследовании микроструктуры приповерхностного слоя обнаружено, что поверхностный слой толщиной около 250 нм имеет аморфную структуру (рисунки 11б, г), а остальной материал на удалении от данного слоя имеет кристаллическую структуру, в которой наблюдаются пластины мартенситной фазы и скопления дислокаций.

Вместе с этим установлено, что проведение указанного нагружения приводит к значительному увеличению микротвердости (приблизительно на 77%) исследуемого материала. Значение микротвердости возрастает от  $207 \pm 11$  до  $368 \pm 30 \text{ HV}$ .



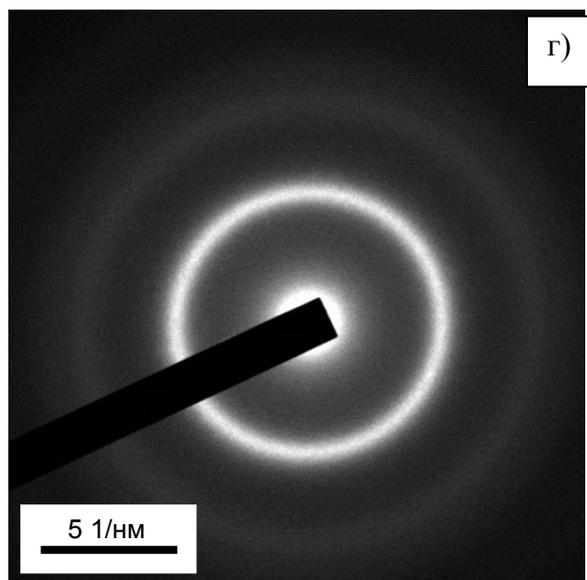
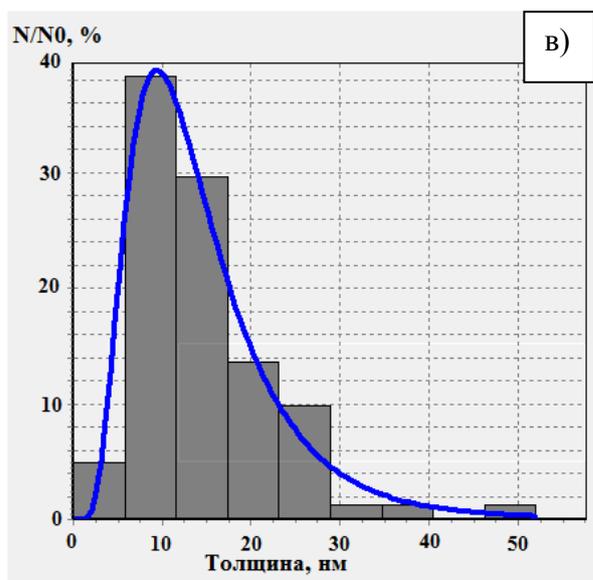
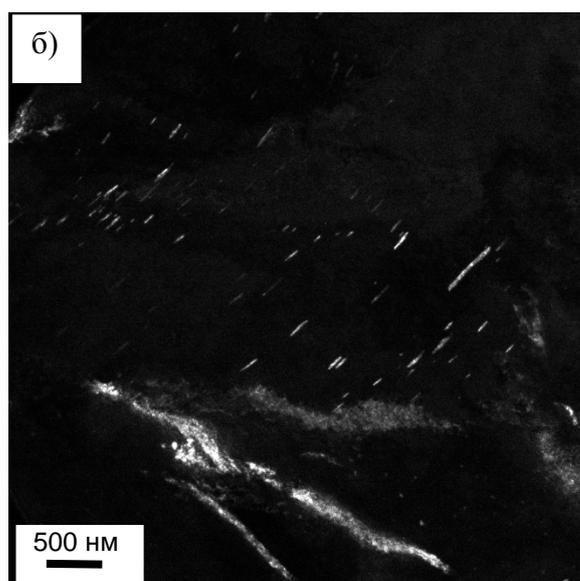
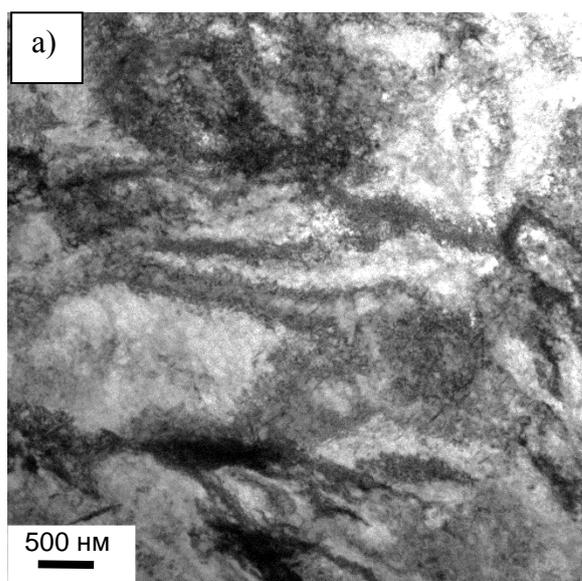


Рисунок 11 – Микроструктура никелида титана в крупнозернистом состоянии после отжига 700 °С, 20 мин. и последующего динамического нагружения методом Кольского с использованием разрезного стержня Гопкинсона: а) – светлопольное изображение отдельного зерна и микродифракция; б) – микроструктура приповерхностного слоя, пунктирными линиями выделен аморфизованный слой; в) – гистограмма распределения толщины пластин мартенсита по размерам; г) – микродифракция, снятая с близкой к поверхности области

В технически чистом титане в аналогичных условиях нагружения наблюдается значительное увеличение плотности дислокаций и формирование субзеренной субструктуры внутри исходных крупных зерен (рисунок 12а). Наряду с этим, в результате указанного воздействия в структуре появляются полосчатые элементы деформационного происхождения (рисунок 12б). Толщина полос составляет  $14 \pm 3$  нм (рисунок 12г). На электронограмме, снятой с произвольной области, помимо рефлексов  $\alpha$ -титана присутствуют рефлексы  $\omega$ -фазы титана (рисунок 12в).

Наблюдаемые изменения структуры сопровождаются существенным увеличением микротвердости материала (приблизительно на 75%): от  $171 \pm 12$  до  $300 \pm 13$  НV.



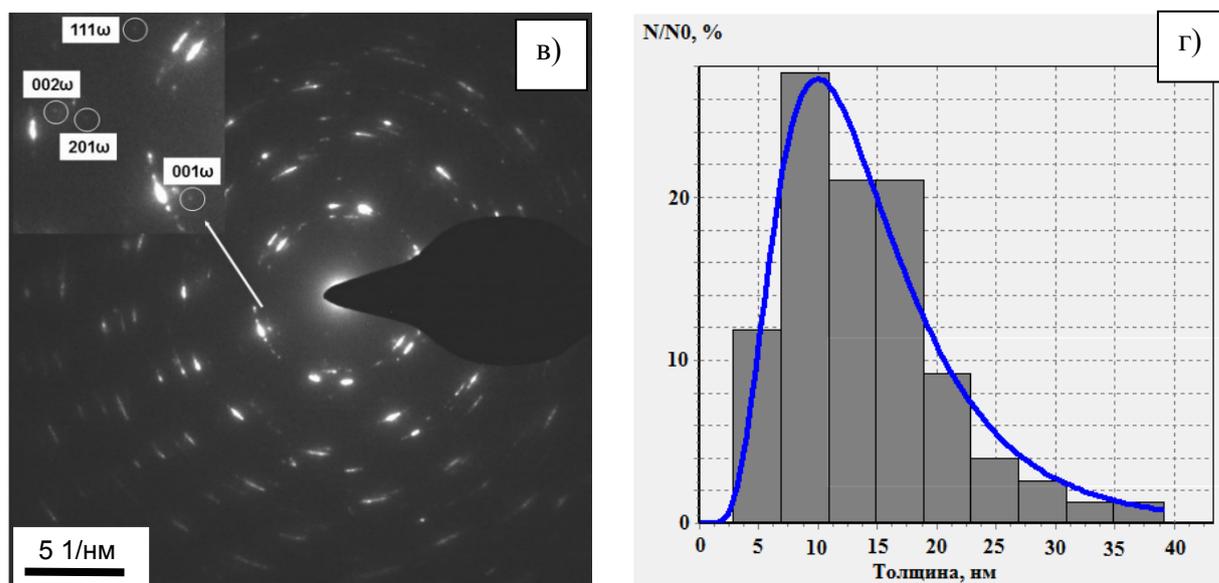


Рисунок 12 – Микроструктура технически чистого титана в крупнозернистом состоянии после отжига 870 °С, 52 ч и последующего динамического нагружения методом Кольского с использованием разрезного стержня Гопкинсона: а) – светлопольное изображение; б) – темнопольное изображение; в) – микродифракция с отмеченными рефлексами  $\omega$ -титана; г) – гистограмма распределения толщины деформационных полос по размерам

Таким образом, структура крупнозернистых никелида титана и титана после динамического нагружения с использованием разрезного стержня Гопкинсона демонстрирует качественно одинаковое поведение. В никелиде титана образуется большое количество полосчатых элементов мартенситной фазы наноразмерной толщины, в то время как в титане наблюдается формирование субзеренной структуры внутри крупных зерен и образование деформационных полос наноразмерной толщины. Однако в никелиде титана, кроме отмеченного выше, происходит аморфизация приповерхностного слоя толщиной около 250 нм, а в титане образуется  $\omega$ -фаза. Следовательно, можно заключить, что указанное воздействие приводит к измельчению исходной крупнозернистой структуры до наноструктурированного состояния, что и проявляется, в частности, в значительном увеличении микротвердости рассматриваемых материалов (приблизительно на 75 %).

В четвертом разделе представлены результаты исследования изменения микроструктуры приповерхностных слоев титана и никелида титана в условиях ударно-волновой импульсной лазерной обработки.

В крупнозернистом никелиде титана в результате лазерного воздействия микроструктура приповерхностного слоя существенно изменяется. На поверхности образуется тонкий оксидный слой (толщиной около 20 нм), под ним наблюдается аморфизованный слой толщиной приблизительно 250 нм (рисунки 13а, б). Ниже этого слоя располагается слой с ориентированной перпендикулярно поверхности в соответствии с направлением теплоотвода столбчатой структурой толщиной около 500 нм (рисунки 13а, в). В объеме материала ниже этих слоев сохраняется исходная крупнозернистая структура аустенита (рисунки 13а, г), в которой визуально наблюдается увеличение количества дислокаций.

Таким образом, лазерное ударно-волновое нагружение никелида титана приводит к изменению структуры приповерхностного слоя толщиной около 1 мкм, включающему в себя аморфизацию поверхностного слоя толщиной около 250 нм.

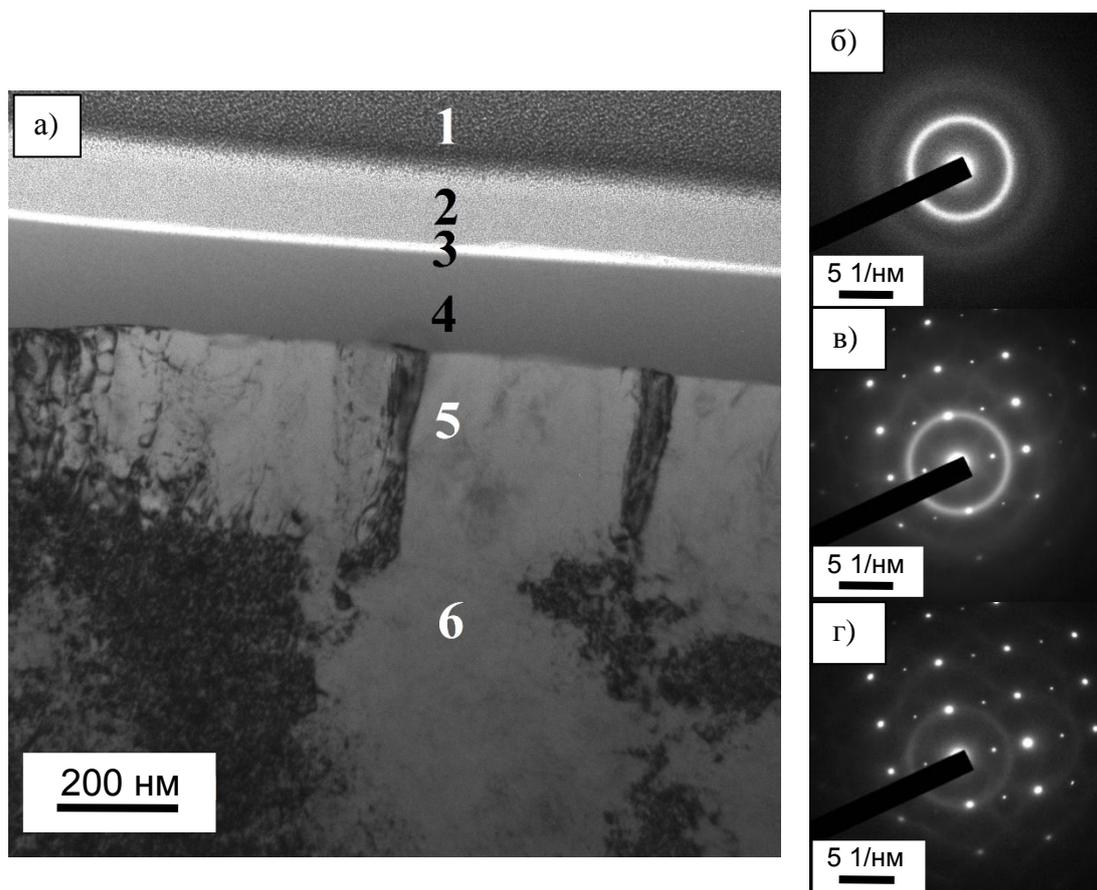


Рисунок 13 – Микроструктура приповерхностного слоя крупнозернистого никелида титана Ti–50,7 % Ni после лазерного ударно-волнового нагружения: а) – общий вид: 1, 2 – защитные слои платины; 3 – оксидный слой; 4 – аморфизованный слой; 5 – слой со столбчатой ориентированной перпендикулярно поверхности структурой; 6 – объем материала; б) – микродифракция с области 4; в) – микродифракция с области 5, ось зоны  $\langle 110 \rangle_{B2}$ ; г) – микродифракция с области 6, ось зоны  $\langle 110 \rangle_{B2}$

Известно, что сплав никелида титана проявляет склонность к аморфизации при больших пластических деформациях, максимум которых в исследованном случае должен наблюдаться в тонких приповерхностных слоях, где действуют максимальные сдвиговые напряжения в волне разгрузки. Кроме этого можно предполагать, что аморфное состояние возникло в процессе быстрого охлаждения расплавленного лазерным пучком поверхностного слоя. Необычным и не наблюдавшимся ранее фактом представляется формирование столбчатой структуры в подповерхностном слое ниже аморфного слоя, направленной в соответствии с направлением теплоотвода. Природа появления такой микроструктуры является предметом дальнейших исследований.

Обнаружено, что в титане технической чистоты в условиях ударно-волновой импульсной лазерной обработки импульсами наносекундной длительности под слоем воды происходит дальнейшее значительное измельчение исходной субмикроструктурной структуры до наноструктурированного состояния (на глубину до 1 мкм, рисунок 14). Как можно видеть на рисунках 14а, б, в структуре исследуемого материала заметно выделяется тонкий (толщиной около 1 мкм) подповерхностный слой со значительно измельченной до наноструктурированного состояния (размер элементов зеренно-субзеренной структуры составляет  $75 \pm 6$  нм) исходной субмикроструктурной структурой (рисунок 14е). На электронограмме, снятой с данного слоя, удастся обнаружить рефлексы, относящиеся к  $\omega$ -фазе (рисунок 14в), что подтверждает факт формирования ударной волны в исследуемых условиях.

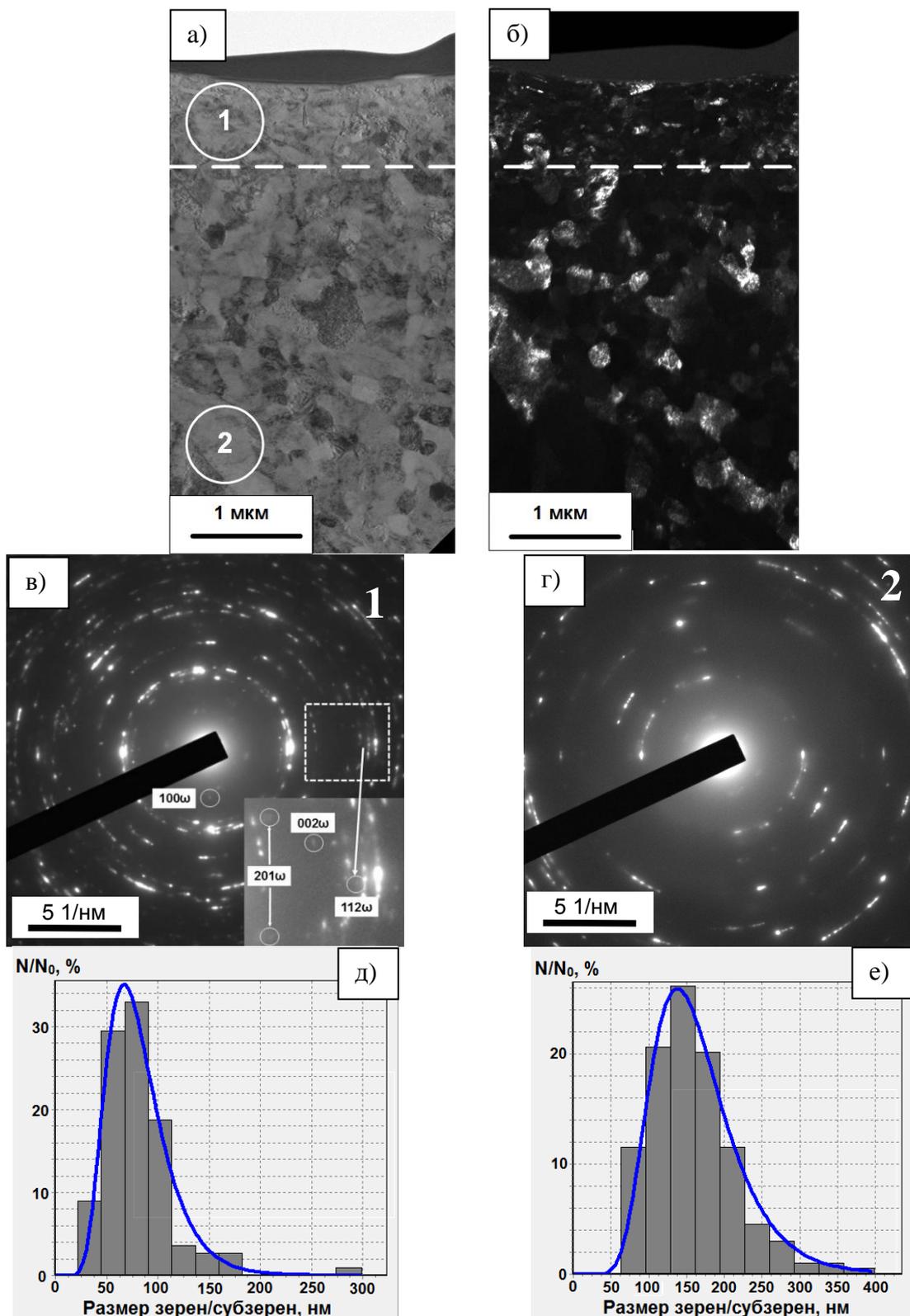


Рисунок 14 – Микроструктура технического чистого титана после наносекундной лазерной обработки под водой: а) – светлопольное изображение; б) – темнопольное изображение; в) – электронограмма, снятая с области 1, отмеченной на рисунке (а); г) – электронограмма, снятая с области 2, отмеченной на рисунке (а); д) – гистограмма распределения зерен/субзерен по размерам в приповерхностном слое; е) – гистограмма распределения зерен/субзерен по размерам в области на удалении от поверхности. Пунктирными линиями на рисунках (а) и (б) обозначены условные границы наноструктурированного тонкого приповерхностного слоя.

Таким образом, лазерная ударно-волновая обработка титана и никелида титана наносекундными импульсами под водой приводит к изменению структуры приповерхностного слоя толщиной около 1 мкм. При этом в субмикроструктурном титане в приповерхностном слое вне зоны плавления (наблюдается только внутри кратера) происходит дальнейшее измельчение зеренно-субзеренной структуры до наноструктурированного состояния, а в никелиде титана - аморфизация приповерхностного слоя толщиной около 250 нм.

В пятом разделе рассмотрены возможные механизмы наноструктурирования приповерхностных слоев титана в указанных условиях и проведены соответствующие оценки, на основании которых можно сделать заключение о возможности реализации указанных механизмов. Предполагается, что наблюдаемый эффект может быть связан с фазовой перекристаллизацией  $\alpha \rightarrow \omega \rightarrow \alpha$  или протеканием процесса динамической рекристаллизации.

Как известно, наноструктурирование в сплавах с полиморфным фазовым превращением при высокоскоростной деформации под действием высоких давлений, создаваемых, например, воздействием лазерного пучка короткой или ультракороткой длительности, может быть результатом фазовой перекристаллизации.

Фазовый переход  $\alpha \rightarrow \omega$  в титане происходит в интервале давлений от 2 до 12 ГПа в зависимости от условий нагружения. По известной формуле Фаббро (1) рассчитаем пиковое давление, создаваемое ударной волной в исследуемых в настоящей работе условиях:

$$P = 0.01 \sqrt{\frac{\alpha}{2\alpha+3}} \times \sqrt{Z} \times \sqrt{W} , \quad (1)$$

где  $\alpha$  – коэффициент, равный 0,2 при лазерном облучении под водой,  $Z$  – акустический импеданс среды, рассчитанный по формуле (2), равный в данном случае  $0.31 \cdot 10^6 \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $W$  – плотность мощности облучения, равная  $2 \text{ ГВт/см}^2$ .

$$\frac{2}{Z} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} , \quad (2)$$

где  $Z$  – акустический импеданс среды,  $Z_1$  – акустический импеданс воды, равный  $1,65 \cdot 10^5 \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $Z_2$  – акустический импеданс титана, равный  $2,75 \cdot 10^6 \text{ г} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ .

Получаем, что пиковое давление составляет  $P = 1,9 \text{ ГПа}$ , что свидетельствует о возможности образования  $\omega$ -фазы. Следовательно, можно рассматривать возможность реализации механизма наноструктурирования, связанного с фазовой перекристаллизацией  $\alpha \rightarrow \omega \rightarrow \alpha$ , в исследованных в настоящей работе условиях.

Другим возможным механизмом наноструктурирования приповерхностного слоя титана в рассматриваемых условиях является динамическая рекристаллизация, протекающая в процессе высокоскоростной деформации, вызванной лазерным воздействием. В ходе лазерной обработки происходит быстрый нагрев приповерхностных слоев материала при воздействии лазерного облучения и сверхбыстрое охлаждение за счет отвода тепла в объем материала. В рассматриваемой модели высокоскоростное деформирование считается квазиadiaбатическим процессом, в котором разогрев материала происходит в результате перехода энергии работы пластической деформации в тепло, а направленный в объем металла теплоотвод способствует охлаждению поверхности.

Проведем оценку продолжительности процесса динамической рекристаллизации, реализуемого путем перехода малоугловых границ в высокоугловые за счет увеличения угла разориентировки при накоплении в них дислокаций.

Как правило, скорость деформации в процессе лазерной ударно-волновой обработки составляет  $\sim 10^7 \text{ с}^{-1}$ . Длительность процесса распространения ударной волны при наличии ограничивающего слоя, например, воды, увеличивается в 2 – 3 раза по сравнению с прямой абляцией в отсутствие такого слоя. В исследованных условиях длительность облучения

составляла 100 нс, и поскольку облучение происходило под водой, можем принять длительность распространения ударной волны порядка 200 нс. Оценим полную деформацию, как произведение скорости деформации на ее длительность  $\varepsilon = \dot{\varepsilon} \times t = 10^7 \times 200 \times 10^{-9} = 2$ .

Адиабатическое увеличение температуры в процессе деформации оценим, как:

$$T - T_0 = \frac{0.9}{\rho c} \int_0^\varepsilon \sigma d\varepsilon \approx \frac{0.9}{\rho c} \times P \times \varepsilon, \quad (3)$$

где  $T$  – температура материала в процессе деформации,  $K$ ,  $T_0$  – температура окружающей среды,  $K$ ,  $\rho$  – плотность материала,  $кг/м^3$ ,  $c$  – теплоемкость,  $Дж \cdot кг/К$ ,  $\varepsilon$  – деформация,  $\sigma$  – напряжение,  $Па$ ,  $P$  – давление, создаваемое ударной волной,  $Па$ . Возьмем для расчета  $T_0 = 298 K$ ,  $\rho = 4505 кг/м^3$ ,  $c = 540 Дж \cdot кг/К$ .

Подставляя рассчитанное выше значение пикового давления  $P = 1,9 ГПа$  в формулу (3), получим  $T = 1702 K$ .

Согласно литературным данным о дифракции обратно рассеянных электронов для исследуемого материала, в исходной СМК структуре значение моды распределения границ по разориентировкам для малоугловых границ составляет  $3^\circ$ . По формуле (4) оценим время, за которое произойдет увеличение угла разориентировки субграниц от  $3^\circ$  до  $15^\circ$  (нижняя граница высокоугловой разориентировки) и, как следствие, их перехода в высокоугловые границы:

$$t = \frac{LkTf(\theta)}{4\delta D_{b0}\eta \exp(-Q_b/RT)}, \quad (4)$$

где  $L$  – диаметр исходного субзерна,  $м$ ,  $k$  – постоянная Больцмана,  $Дж/К$ ,  $T$  – температура,  $К$ ,  $\delta$  – толщина границы зерна,  $м$ ,  $D_{b0}$  – предэкспоненциальный множитель при расчете коэффициента зернограницной диффузии,  $м^2/с$ ,  $\eta$  – энергия границ зерен,  $Дж/м^2$ ,  $Q_b$  – энергия активации зернограницной диффузии,  $кДж/моль$ ,  $\theta$  – угол разориентировки,  $^\circ$ ,  $f(\theta)$  вычисляется по формуле (5):

$$f(\theta) = \frac{3tg\theta - 2\cos\theta}{3 - 6\sin\theta} + \frac{2}{3} - \frac{4\sqrt{3}}{9} \ln \frac{2+\sqrt{3}}{2-\sqrt{3}} + \frac{4\sqrt{3}}{9} \ln \frac{tg(\theta/2) - 2 - \sqrt{3}}{tg(\theta/2) - 2 + \sqrt{3}} \quad (5)$$

Возьмем для расчета  $L = 75 нм$ ,  $k = 1,38 \cdot 10^{-23} Дж/К$ ,  $\eta = 1,19 Дж/м^2$ ,  $\delta D_{b0} = 1,1 \cdot 10^{-16} м^3/с$ ,  $Q_b = 82 кДж/моль$ ,  $f(\theta = 15) = 0,38$ ,  $T = 1702 K$  и получаем искомое время  $t \approx 0,4 нс$ . Увеличение угла разориентировки границ до  $20^\circ$  займет около 1 нс. Продолжительность ударно-волнового воздействия при этом составляет  $\sim 200 нс$ . Следовательно, согласно проведенной оценке, наноструктурирование приповерхностного слоя титана в рассматриваемых условиях может быть обусловлено протеканием процесса динамической рекристаллизации.

Таким образом, обнаруженное в настоящей работе измельчение структуры субмикроструктурного титана до наноструктурированного состояния на глубину до 1 мкм в условиях импульсного лазерного ударно-волнового нагружения может быть связано с двумя возможными физическими механизмами: фазовой перекристаллизацией  $\alpha \rightarrow \omega \rightarrow \alpha$  или динамической рекристаллизацией.

**В пятой главе** представлены результаты исследования влияния обработки ультракороткими (фемтосекундными) лазерными импульсами на механические свойства тонких образцов на примере субмикроструктурного технически чистого титана при испытаниях на растяжение и усталость.

В результате лазерной обработки на поверхности исследуемого материала формируется периодическая упорядоченная структура с характерным микро- и нанорельефом в виде чередующихся бороздок и впадин шириной около 250 нм.

Принципиально важным является то, что ультракороткая длительность импульсов не приводит к разогреву объема материала, поскольку воздействие идет только на тонкие приповерхностные слои. Это позволяет сохранить исходную СМК или НС структуру и обеспечить сохранение прочностных характеристик.

В настоящей работе было установлено, что изменение структуры поверхности и приповерхностных слоев исследуемых образцов в результате лазерной обработки практически не влияет на величины пределов прочности и текучести при испытаниях на растяжение. Однако все образцы указанных геометрических размеров с лазерной модификацией поверхности показали существенно большую (в образцах толщиной 0,2 мм на 50 %, в образцах толщиной 0,5 мм на 25 %) пластичность по сравнению с образцами без обработки лазером.

Вместе с этим, фемтосекундная лазерная обработка тонких пластинчатых образцов СМК титана приводит к заметному повышению сопротивления усталости, т. е. значительно повышает надежность работы рассматриваемых материалов и изготовленных из них деталей конструкций.

В таблице 4 представлены результаты механических испытаний на растяжение и усталость СМК пластинчатых образцов исследованного титанового сплава в исходном состоянии и после фемтосекундной лазерной обработки.

Из данных таблицы 4 следует, что величины пределов текучести ( $\sigma_{0.2}$ ) и прочности ( $\sigma_B$ ) у образцов с лазерной обработкой и без нее практически не различаются, но условный предел выносливости ( $\sigma_{-1}$ ) при общем количестве циклов до разрушения  $10^6$  заметно выше у образцов после лазерной обработки. Можно предполагать, что увеличение пластичности замедляет распространение усталостных микротрещин.

Таблица 4. Результаты механических испытаний пластин субмикроструктурного технического чистого титана на растяжение и усталость

Состояние образца	Растяжение			Предел выносливости $\sigma_{-1}$ при $10^6$ циклов, МПа
	$\sigma_{0.2}$ , МПа	$\sigma_B$ , МПа	$\epsilon$ , %	
Исходный (0,2 мм)	$595 \pm 6$	$720 \pm 8$	$2,1 \pm 0,5$	–
Исходный (0,5 мм)	$642 \pm 7$	$805 \pm 7$	$6,0 \pm 0,5$	–
Исходный (0,6 мм)	–	–	–	$385 \pm 10$
Обработка лазером (0,2 мм)	$590 \pm 7$	$716 \pm 8$	$5,5 \pm 0,5$	–
Обработка лазером (0,5 мм)	$652 \pm 7$	$802 \pm 5$	$8,0 \pm 0,5$	–
Обработка лазером (0,6 мм)	–	–	–	$422 \pm 10$

## ВЫВОДЫ

1. На примере технического чистого титана марки ВТ1-0 и никелида титана установлено, что при импульсных ударно-волновых воздействиях, независимо от типа воздействия (взрывное нагружение, динамическое нагружение стержнем Гопкинсона и лазерное облучение импульсами нано- и фемтосекундной длительности) проявляется как закономерность формирования в приповерхностных слоях субмикроструктурного и наноструктурированного состояний. При этом для крупнозернистого титана характерно измельчение зеренной структуры до наномасштабного уровня и образование  $\omega$ -фазы (фазы высокого давления). Исходная субмикроструктурная структура (с размером элементов зеренно-субзеренной структуры  $\sim 200$  нм) в титане остается практически неизменной, за исключением случая лазерной ударно-волновой обработки, приводящей к наноструктурированию.

2. Реализация мартенситного механизма деформации в никелиде титана в условиях ударно-волнового нагружения при исследованных видах нагружения приводит к существенно большему измельчению микроструктуры, чем в титане, не претерпевающим мартенситное превращение, в аналогичных условиях. В случае исходного

нанокристаллического состояния, сформировавшегося в данном сплаве в процессе отжига из частично аморфизованного состояния, с размером элементов зеренно-субзеренной структуры около 50 нм наблюдается дальнейшее измельчение структуры за счет формирования внутри отдельных зерен пластинчатых двойникованных кристаллов мартенсита (R- и/или B19'-мартенсит) толщиной около 6 нм.

3. Обработка поверхности образцов субмикроструктурного титана BT1-0 в форме пластин толщиной 0,6 мм лазерным излучением фемтосекундной длительности приводит к повышению условного предела выносливости (при базе испытаний  $10^6$  циклов). При испытаниях на растяжение пластин субмикроструктурного титана BT1-0 толщиной 0,2 и 0,5 мм лазерная обработка практически не меняет измеряемые величины пределов текучести и прочности, но существенно увеличивает величину деформации до разрушения. Последняя зависит от толщины образца, что является проявлением масштабного фактора.

4. Проведенный анализ физических механизмов и численные оценки термодинамических параметров процесса измельчения микроструктуры в условиях импульсного лазерного воздействия позволили сделать заключение о том, что обнаруженное в настоящей работе дальнейшее значительное измельчение исходной субмикроструктурной структуры технически чистого титана до наноструктурированного состояния (на глубину до 1 мкм) в условиях ударно-волновой лазерной обработки импульсами наносекундной длительности под слоем воды может быть связано с двумя возможными физическими механизмами: фазовой перекристаллизацией  $\alpha \rightarrow \omega \rightarrow \alpha$  или динамической рекристаллизацией.

5. С использованием полученных в работе результатов исследований структуры поверхности титанового сплава Ti-6Al-4V (BT6) были оптимизированы режимы лазерной обработки дентальных имплантатов с целью улучшения их биосовместимости, применяющиеся на практике в ООО «Лазерный центр» (г. Санкт-Петербург).

6. На примере изготовленных из порошков сплава Ti-6Al-4V объемных сетчатых медицинских имплантатов методами 3D-аддитивных технологий, используемых для восстановления и замены костей черепа в ГНЦ НИИ нейрохирургии им. Н.Н. Бурденко, разработан оригинальный технологический процесс полного удаления «рыхлого» приповерхностного слоя», всегда формирующегося при синтезе 3D металлических материалов, путем обработки перекрывающимися импульсами наносекундной длительности в режиме сканирования пучка по поверхности изделия. Зарегистрировано «ноу-хау» по теме: «Способ лазерной очистки поверхностей заготовок медицинских титановых имплантатов, полученных с применением 3D-аддитивных технологий».

### **Перечень основных публикаций по результатам диссертационной работы**

#### **Статьи в российских и зарубежных журналах, рекомендованных ВАК и входящих в международные базы данных – Scopus или WoS**

1. Tokmacheva-Kolobova A.Yu. Investigation of the mechanism of nanostructuring of near-surface titanium layers under the influence of nanosecond laser pulses // Technical Physics Letters. – 2021. – V. 47. – № 2. – P. 143-146.

2. Veiko V., Karlagina Yu., Itina T., Kuznetsova D., Elagin V., Zagaynova E., Chernenko G., Egorova E., Zernitskaia C., Manokhin S., Tokmacheva-Kolobova A., Odintsova G. Laser-assisted fabrication and in vitro verification of functionalized surface for cells biointegration // Optics and Laser Technology. – 2021. – V. 138. – P. 106871.

3. Shchedrina N., Karlagina Y., Itina T., Ramos A., Correa D., A. Tokmacheva-Kolobova, Manokhin S., Lutoshina D., Yatsuk R., Krylach I., Odintsova G. Wetting angle stability of steel surface structures after laser treatment // Optical and Quantum Electronics. – 2020. – V. 52. – P. 163-175.

4. Kolobov Yu.R., Korneeva E.A., Kuzmenko I.N., Skomorohov A.N., Kudryashov S.I., Ionin A.A., Makarov S.V., Kolobova A.Yu. (Токмачева-Колобова А.Ю.), Manohin S.S., Betekhtin V.I., Kadomtsev A.G. Effect of processing by femtosecond pulsed laser on mechanical properties of submicrocrystalline titanium // *Technical Physics*. – 2018. – V. 63. – № 3. – P. 385-390.
5. Kolobova A.Yu. (Токмачева-Колобова А.Ю.), Ryklina E.P., Prokoshkin S.D., Inaekyan K.E., Brailovskii V. Study of the evolution of the structure and kinetics of martensitic transformations in a titanium nickelide upon isothermal annealing after hot helical rolling // *Physics of Metals and Metallography*. – 2018. – V. 119. – № 2. – P. 134-145.
6. Ryklina E., Korotitskiy A., Khmelevskaya I., Prokoshkin S., Polyakova K., Kolobova A. (Токмачева-Колобова А.Ю.), Soutorine M., Chernov A. Control of phase transformations and microstructure for optimum realization of one-way and two-way shape memory effects in removable surgical clips // *Materials and Design*. – 2017. – V. 136. – P. 174-184.

#### **Другие публикации**

7. Колобова А.Ю. (Токмачева-Колобова А.Ю.), Исследование эволюции структуры и мартенситных превращений никелида титана при изотермическом отжиге. Сборник материалов XII Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 13-16 октября 2015 г., Москва. С. 250-251.
8. Колобова А.Ю. (Токмачева-Колобова А.Ю.), Манохин С.С., Голышев А.А., Молодец А.М. Изменение структурно-фазового состояния крупно- и нанокристаллического титана при ударно-волновом воздействии. Сборник материалов VI Всероссийской конференции по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи НАНО-2016, 22-25 ноября 2016 г., Москва. С. 295-296.
9. Колобова А.Ю. (Токмачева-Колобова А.Ю.) Сравнительное исследование микроструктур, формирующихся при ударно-волновом воздействии в титане и никелиде титана. Сборник трудов XIV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов "Физико-химия и технология неорганических материалов", 17-20 октября 2017 г., Москва. С. 36.
10. Колобова А.Ю. (Токмачева-Колобова А.Ю.), Манохин С.С., Голышев А.А., Прокошкин С.Д., Рыклина Е.П. Сравнительное исследование особенностей структурно-фазовых превращений в титане и никелиде титана при динамическом нагружении // Сборник материалов VII Международной конференции «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов», 7-10 ноября 2017 г., Москва. С. 77-78.
11. Токмачева-Колобова А.Ю., Рыклина Е.П., Прокошкин С.Д., Инаекян К.Э., Браиловский В. Исследование эволюции структурно-фазового состояния никелида титана при изотермическом отжиге // Сборник трудов IX-ой Евразийской научно-практической конференции "Прочность неоднородных структур ПРОСТ-2018", 24-26 апреля 2018 г., Москва. С. 123.
12. Токмачева-Колобова А.Ю. Исследование изменения структуры и свойств поверхности технически чистого титана при интенсивных внешних воздействиях. Сборник трудов XV Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 16-19 октября 2018 г., Москва. С. 86-87.
13. Токмачева-Колобова А.Ю. Особенности структурно-фазовых превращений в сплавах титана при интенсивных внешних воздействиях. Сборник материалов Четвертого междисциплинарного научного форума с международным участием "Новые материалы и перспективные технологии", 27-30 ноября 2018 г., Москва. С. 193-195.
14. Tokmacheva-Kolobova A.Yu., Manokhin S.S. Study of changes in properties of submicrocrystalline titanium as a result of femtosecond laser treatment. Symposium Abstract

Book International Symposium FLAMN-19 “Fundamentals of Laser Assisted Micro– and Nanotechnologies”, June 30 – July 4 2019, Saint Petersburg. P.128.

15. Токмачева-Колобова А.Ю. Исследование изменения структуры и фазового состава никелида титана при динамическом нагружении. Сборник трудов 16 Российской ежегодной конференции молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов», 1-4 октября 2019 г., Москва. С. 75.

16. Токмачева-Колобова А.Ю. Влияние предварительной механико-термической обработки на механические свойства титана и никелида титана при динамическом нагружении. Сборник тезисов Научно-технического семинара «Бернштейновские чтения по термомеханической обработке металлических материалов», 22-25 октября 2019 г., Москва. С. 90-91.

17. Токмачева-Колобова А.Ю., Прокошкин С.Д., Манохин С.С., Колобов Ю.Р. Сравнительное исследование структурно-фазового состояния титана и никелида титана после механического и лазерного ударно-волнового нагружения. Сборник материалов VII Всероссийской конференции по наноматериалам. 18-22 мая 2020 г., Москва. С. 192–193.

18. Токмачева-Колобова А.Ю., Прокошкин С.Д. Исследование особенностей структуры и фазового состава никелида титана после динамического нагружения // Сборник трудов X-ой Евразийской научно-практической конференции "Прочность неоднородных структур ПРОСТ-2020/2021". 20-22 апреля 2021 г., Москва. С. 52.

#### **Объекты интеллектуальной собственности**

1. Токмачева-Колобова А.Ю., Манохин С.С., Колобов Ю.Р. Ноу-хау «Способ лазерной очистки поверхностей заготовок медицинских титановых имплантатов, полученных с применением 3D-аддитивных технологий» (Приказ №3рсо ИПХФ РАН от 27 сентября 2021 г.).