

06

Исследование влияния обработки лазерными импульсами наносекундной длительности на структуру субмикроструктурного титана

© Ю.Р. Колобов^{1,2}, С.С. Манохин^{1,2}, Г.В. Одинцова³, В.И. Бетехтин², А.Г. Кадомцев², М.В. Нарыкова²

¹ Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

³ Университет ИТМО, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: kolobov@icp.ac.ru

Поступило в Редакцию 5 марта 2021 г.

В окончательной редакции 13 апреля 2021 г.

Принято к публикации 13 апреля 2021 г.

Методами растровой и просвечивающей электронной микроскопии (с возможностью микрорентгено-спектрального анализа) проведено исследование микроструктуры тонкого (толщиной 1–2 μm) подповерхностного слоя образцов титанового сплава ВТ1-0 в исходном субмикроструктурном состоянии после воздействия лазерными импульсами наносекундной длительности.

Ключевые слова: титан, поверхность, наносекундное лазерное облучение, ударно-волновое воздействие.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.14.51182.18754

В последнее десятилетие активно развиваются исследования и проводится освоение на практике субмикроструктурного (СМК) и наноструктурного (НС) нелегированного титана, применение которого в качестве материала для медицинских изделий в травматологии, ортопедии и стоматологии постоянно расширяется [1–3]. СМК-титан в отличие от широко используемого для изготовления костных имплантатов сплава Ti–6Al–4V (сплав ВТ6) не содержит вредных для живого организма легирующих элементов: ванадия и алюминия. Несмотря на это, данный сплав в СМК-состоянии не уступает многим легированным титановым сплавам по уровню прочности при статическом и циклическом нагружении и проявляет значительно более высокую пластичность при испытаниях на изгиб и кручение [1,2]. К настоящему времени разработаны малозатратные и высокопроизводительные методы воздействия пластической деформацией в сочетании с известными способами механико-термической обработки для формирования СМК- и НС-состояний в нелегированном титане [1,2].

Одним из перспективных направлений в области создания новых технологий обработки металлических материалов медицинского назначения является поверхностная модификация с использованием концентрированных потоков энергии [1,2,4]. Подавляющее большинство широко применяющихся в производственной практике способов модификации поверхностей материалов связано со значительным разогревом подповерхностных слоев или всего объема изделия. Вследствие этого интенсивно развиваются процессы возврата и рекристаллизации в областях, подвергнутых разогреву. Данные процессы приводят к необратимой утрате эффектов упрочнения, связанных с наличием НС- и СМК-структур [2,5,6]. В значительной степени избежать этого позволяет активно развиваемый в послед-

нее десятилетие перспективный метод обработки поверхностей металлических материалов лазерными импульсами короткой (пико-, нано- и субнаносекундной) и ультракороткой (субпико- и фемтосекундной) длительности [2,4]. Развивающиеся при таком воздействии процессы, связанные с изменением рельефа поверхности и фазово-структурными превращениями в тонких подповерхностных (толщиной 1–5 μm) слоях, позволяют формировать уникальный комплекс физико-химических и механических свойств указанных областей материалов. Варьируя параметры лазерного излучения, можно контролируемым образом изменять рельеф поверхности от макро- до наноуровня, в том числе создавая много-модальную шероховатость, с которой связано проявление супергидрофобных или супергидрофильных свойств поверхности. Известно, что переход от режима абляции материала поверхности к режиму ударно-волновой обработки (лазерная ковка, reeling) позволяет улучшать механические характеристики как подповерхностных, так и приповерхностных слоев материалов до глубины в несколько сотен микрометров [2,7].

В связи с изложенным выше целью настоящей работы является исследование изменения исходной субмикроструктурной структуры подповерхностного слоя технически чистого титана при воздействии лазерными импульсами наносекундной длительности.

В качестве материала для исследований выбран технически чистый титан марки ВТ1-0, химический состав которого приведен в таблице.

Образцы для исследований изготавливались из прутков сплава ВТ1-0 (α-титан с ГПУ-модификацией кристаллической решетки) диаметром 8 mm, полученных с использованием продольной, поперечно-винтовой и сортовой прокатки (ТУ 1825-001-02079230-2009), которые подвергались финишному отжигу при температуре

Химический состав сплава ВТ1-0 (на основе Ti)

	Содержание элементов, wt.%						
	Al	Fe	Si	O	C	N	H
Требование	< 0.7	< 0.25	< 0.1	< 0.2	< 0.07	< 0.04	< 0.006
Фактически	< 0.01	< 0.12	< 0.01	< 0.14	< 0.01	< 0.01	< 0.01

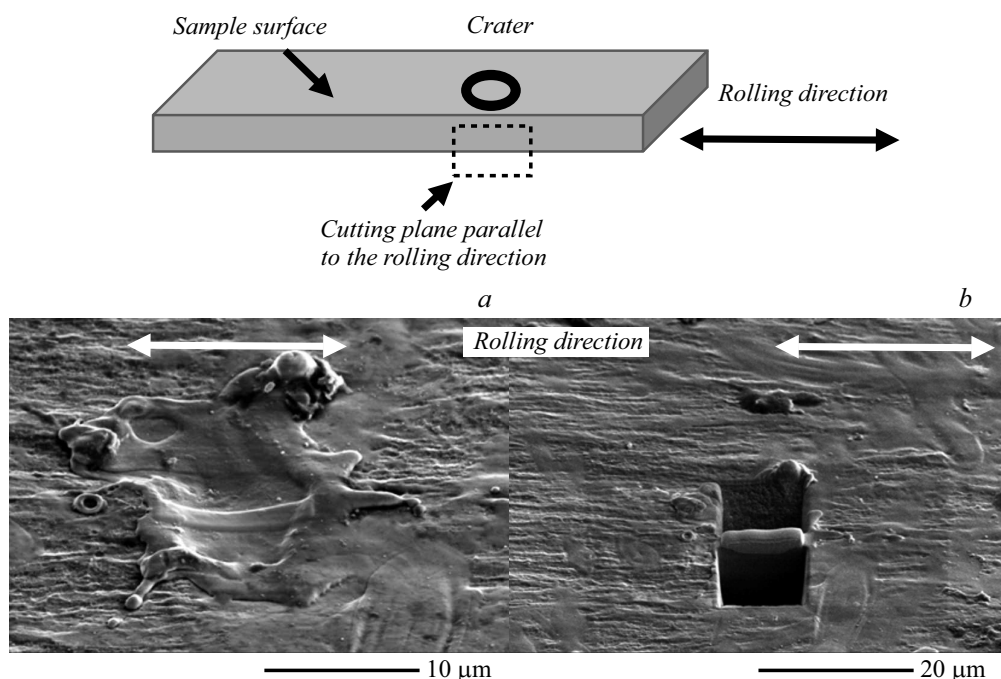


Рис. 1. Структура исходного кратера с нанесенным защитным покрытием слоя платины (а), заготовка тонкой фольги (b). Сверху показана схема подготовки образцов для ПЭМ-исследований.

673 К в течение 10 800 s для снятия внутренних напряжений первого рода [1].

Структурные исследования проводились на просвечивающих электронных микроскопах (ПЭМ) Tecnai G2 F20 S-TWIN, FEI Tecnai Osiris при ускоряющем напряжении 200 kV. Подготовка вырезаемых перпендикулярно поверхности образца тонких фольг (ламелей) для ПЭМ осуществлялась методом ионного утонения сфокусированным ионным пучком в колонне растрового электронно-ионного микроскопа FEI Scios (РЭМ).

Лазерная обработка образцов под слоем воды толщиной порядка 2 mm проводилась на установке „Минимаркер-2“ со следующими параметрами облучения: длина волны $\lambda = 1064$ nm, длительность импульса $\tau \sim 100$ ns, энергия в импульсе $E \sim 2 \cdot 10^{-3}$ J, частота следования импульсов $\nu = 50$ kHz, скорость сканирования лазерного пучка $v = 1500$ mm/s, плотность мощности энергии излучения $F = 2$ GW/cm². При указанной скорости сканирования на поверхности материала (под слоем воды) можно наблюдать как отдельные, так и перекрывающиеся кратеры.

Для приготовления тонкой фольги (ламели) из подповерхностного слоя исследуемого материала методом

„cross-section“ использовался растровый электронно-ионный микроскоп FEI Scios Dual Beam (ЦКП ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“). Метод „cross-section“ заключается в приготовлении и просмотре шлифов поперечного среза исследуемого образца непосредственно в камере растрового электронно-ионного микроскопа, позволяет исследовать детали внутренней структуры [8,9]. Дальнейшее утонение ионным пучком отрезанных образцов в форме тонких параллелепипедов позволяет приготовить тонкие фольги (ламели) для исследования в ПЭМ. Искажения (дефекты), вносимые при такой подготовке, как известно из литературы, минимальны в сравнении с имеющими место при других методах подготовки образцов для ПЭМ [10,11]. Ламели вырезались из середины отдельно расположенных кратеров в виде расплывшейся капли расплава, образовавшихся при воздействии одиночного импульса. По периферии таких кратеров отчетливо наблюдается выпуклый валик с овальными краями, дополнительно свидетельствующий о локальном плавлении.

Тонкая фольга (ламель) готовилась в сечении, нормаль к которому перпендикулярна направлению прокатки и поверхности вырезанного образца в форме тонкого параллелепипеда (рис. 1).

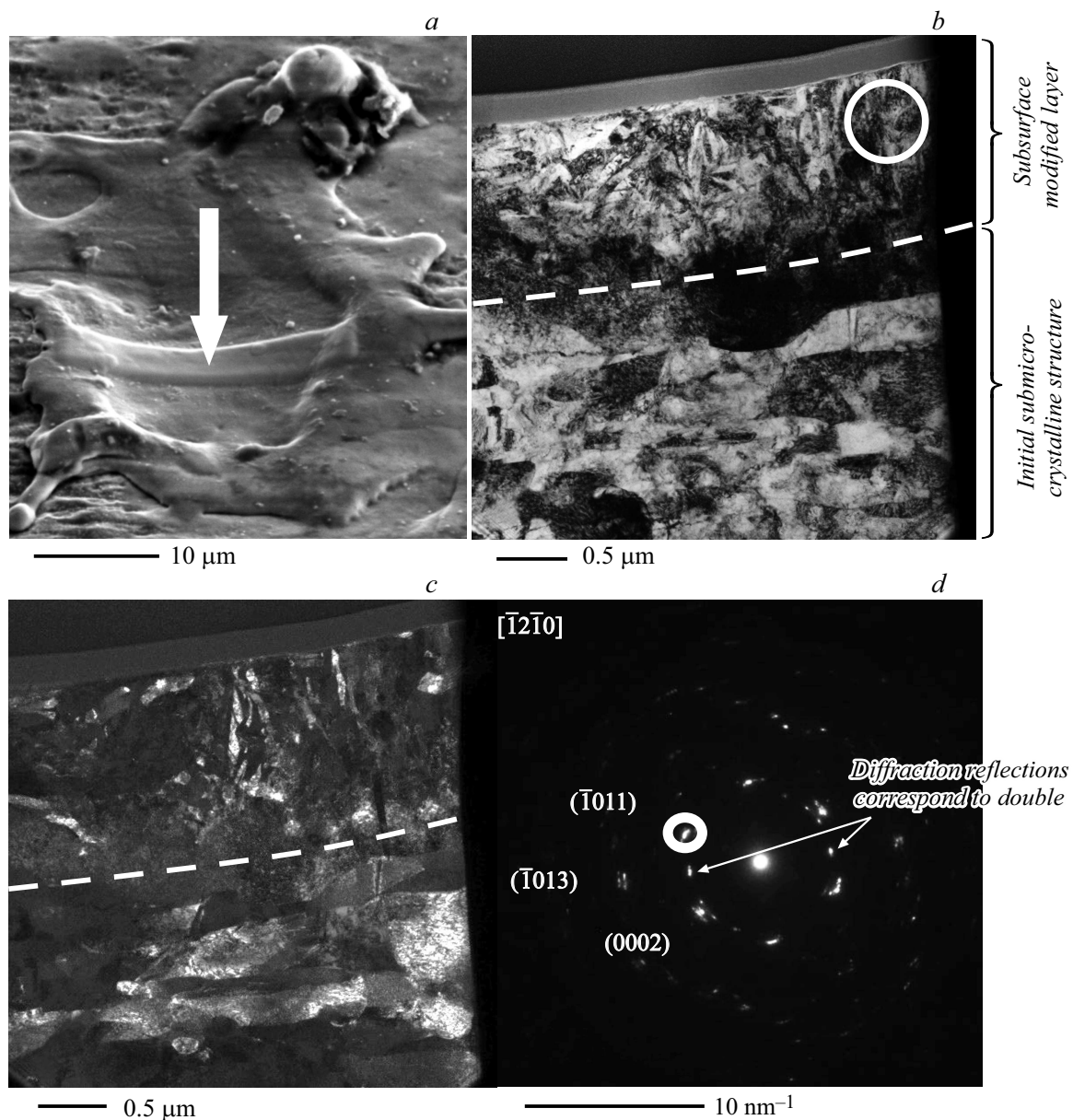


Рис. 2. *a* — структура поверхности образца сплава BT1-0 в области кратера (РЭМ), из середины которого (показано стрелкой) вырезана тонкая фольга (ламель). *b* — микроструктура подповерхностного слоя в поперечном сечении (ПЭМ). Окружностью выделена область получения микродифракционной картины. *c* — темнопольное изображение того же участка ламели. *d* — микродифракция с указанием индексов Миллера. Кружком отмечен рефлекс $(\bar{1}011)$, в котором получено темнопольное изображение (ПЭМ).

При изготовлении образца использовалось защитное покрытие на основе платины. Это необходимо для получения ровного поперечного среза. После напыления защитного покрытия в образце вблизи напыленной полосы платины ионным пучком вытравливалась область глубиной до $10\ \mu\text{m}$ вдоль рабочей плоскости среза.

В исходном субмикроструктурном состоянии структура сплава BT1-0, подробно описанная в [1,2], характеризуется основной долей элементов зерно-субзеренной структуры в интервале размеров $0.1\text{--}1\ \mu\text{m}$, а доля зерен размером $100\ \text{nm}$ и менее состав-

ляет $\sim 15\%$ при среднем размере элементов зерно-субзеренной структуры $190 \pm 10\ \text{nm}$ [1,2,6].

Из рис. 2, *c* видно, что вблизи поверхности (в выделенном штриховой линией тонком подповерхностном слое толщиной порядка $2\ \mu\text{m}$) после лазерного воздействия сформировалась микроструктура в виде кристаллитов удлиненной пластинчатой формы шириной порядка $100\ \text{nm}$ и длиной $0.5\text{--}1\ \mu\text{m}$.

Кристаллиты вытянуты преимущественно в направлении, перпендикулярном поверхности образца, как это и должно быть при кристаллизации с теплоотводом в

этом направлении. Расположение рефлексов не соответствует двойниковой разориентации [12]. Согласно [12], при двойниковании в такой ориентации кристаллита наблюдались бы двойниковые рефлексы зеркально симметрично плоскости типа $\{10\bar{1}1\}$. Таким образом, близкорасположенные рефлексы от плоскостей типа $\{10\bar{1}1\}$, $\{0002\}$, $\{10\bar{1}0\}$ и других свидетельствуют о наличии малоугловых границ между соседними кристаллитами. Рефлекс, отмеченный стрелкой на рис. 2, *d*, индицируется как образовавшийся вследствие двойной дифракции от плоскости $(\bar{1}013)$, вероятно, по причине наличия двух слоев кристаллитов в объеме образца.

Можно предположить, что такая разориентация кристаллитов связана с их зарождением из расплава на кристаллической подложке с отчетливо выраженной кристаллической текстурой, характерной для СМК-титана, полученного прокаткой. Диффузное размытие рефлексов на картине микродифракции свидетельствует о наличии микронапряжений в кристаллической решетке элементов микроструктуры.

Микроструктура приповерхностного слоя образца на глубине более $2\ \mu\text{m}$ (область, расположенная ниже подповерхностного слоя (под штриховой линией) на рис. 2, *b, c*) представляет собой вытянутые вдоль направления прокатки (на стадии формирования СМК-структуры) параллельно поверхности фольги элементы исходной (до лазерного облучения) зеренно-субзеренной структуры. Ортогональное расположение направлений вытянутости образовавшихся в процессе лазерного воздействия элементов микроструктуры в тонком подповерхностном слое и расположенных на больших глубинах (на всю толщину образцов) элементов исходной СМК-структуры позволяет сделать однозначное заключение о глубине качественного изменения микроструктуры.

Установлено, что после воздействия одиночным лазерным импульсом наносекундной длительности под слоем воды в исходной СМК-структуре формируется модифицированный подповерхностный слой толщиной порядка $1\text{--}2\ \mu\text{m}$.

Полученные данные могут быть использованы в качестве методического приема при определении толщин тонких модифицированных при лазерной обработке подповерхностных слоев металлов и сплавов в исходном субмикроструктурном или другом постдеформационном состоянии. Экспериментально измеренные значения толщин расплавленных при воздействии лазерных импульсов подповерхностных слоев могут быть сопоставлены с их теоретическими оценками. Это дает возможность корректировки таких оценок, необходимых для разработки методов модификации тонких приповерхностных слоев для улучшения комплекса механических и других свойств листового проката металлов и сплавов.

Таким образом, установлено, что в тонком (толщиной порядка $1\text{--}2\ \mu\text{m}$) подповерхностном слое образцов исходного субмикроструктурного титана после

воздействия наносекундным лазерным импульсом вместо исходной СМК-структуры с вытянутыми вдоль направления прокатки зернами формируется пластинчатая микроструктура с вытянутыми (преимущественно перпендикулярно поверхности образца) элементами микроструктуры с поперечным размером порядка $100\ \text{nm}$ и длиной $0.5\text{--}1.0\ \mu\text{m}$. Изменения микроструктуры в подповерхностном слое в областях вблизи центральной части кратера свидетельствуют о процессах направленной перпендикулярно поверхности образца кристаллизации расплавленного лазерным пучком тонкого подповерхностного слоя.

Благодарности

Экспериментальные исследования проводились с использованием научного оборудования ЦКП ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН (Москва).

Финансирование работы

Работа в основной части, связанной с исследованием субмикроструктурной структуры сплава ВТ1-0 после наносекундного лазерного воздействия, поддержана Российским научным фондом (проект № 19-12-00221), в дополнительной части, связанной с определением параметров рельефа поверхности, в том числе геометрических размеров одиночных кратеров на поверхности образцов исследуемого сплава, выполнена при финансовой поддержке государственного задания (номер госрегистрации АААА-А19-119100800130-0).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Ю.Р. Колобов, Рос. нанотехнологии, **4** (11-12), 69 (2009). [Пер. версия: <https://doi.org/10.1134/S1995078009110020>].
- [2] Ю.Р. Колобов, Изв. вузов. Физика, **61** (4), 11 (2018). [Пер. версия: 10.1007/s11182-018-1440-4].
- [3] R.Z. Valiev, A.P. Zhilyaev, T.G. Langdon, *Bulk nanostructured materials: fundamentals and application* (John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, USA) (2013). DOI: 10.1002/9781118742679
- [4] А.А. Ионин, С.И. Кудряшов, А.А. Самохин, УФН, **187** (4), 159 (2017). DOI: 10.3367/UFN.2016.09.037974 [Пер. версия: 10.3367/UFN.2016.09.037974].
- [5] M. Hoseini, M.H. Pourian, F. Bridier, H. Vali, J.A. Szpunar, P. Bocher, Mater. Sci. Eng. A, **532**, 58 (2012). DOI: 10.1016/j.msea.2011.10.062
- [6] V.N. Perevezentsev, A.S. Pupylin, A.E. Ogorodnikov, Lett. Mater., **9** (1), 107 (2019). <https://doi.org/10.22226/2410-3535-2019-1-107-112>
- [7] W. Jia, Q. Hong, H. Zhao, L. Li, D. Han, Mater. Sci. Eng. A, **606**, 354 (2014). DOI: 10.1016/j.msea.2014.03.108

- [8] М.Б. Иванов, Ю.Р. Колобов, С.С. Манохин, Е.В. Голосов, Завод. лаб. Диагностика материалов, **78** (1-1), 43 (2012). [Пер. версия: 10.1134/S0020168513150065].
- [9] E. Montoya, S. Bals, M.D. Rossell, D. Schryvers, G. Van Tendeloo, Microscopy Res. Techn., **70** (12), 1060 (2007). <https://doi.org/10.1002/jemt.20514>
- [10] J. Mayer, L.A. Giannuzzi, T. Kamino, J. Michael, MRS Bull., **32** (5), 400 (2007). <https://doi.org/10.1557/mrs2007.63>
- [11] R.M. Langford, M. Rogers, Micron, **39** (8), 1325 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.micron.2008.02.006>
- [12] Y.F. Guo, S. Xu, X.Z. Tang, Y.S. Wang, S. Yip, J. Appl. Phys., **115** (22), 224902 (2014). <https://doi.org/10.1063/1.4881756>