

06.5

## Исследование механизма наноструктурирования приповерхностных слоев титана при воздействии лазерными импульсами наносекундной длительности

© А.Ю. Токмачева-Колобова

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия  
Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“, Москва, Россия  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия  
E-mail: anastasiia.misis@gmail.com

Поступило в Редакцию 30 июля 2020 г.

В окончательной редакции 28 октября 2020 г.

Принято к публикации 28 октября 2020 г.

Исследована микроструктура приповерхностных слоев субмикроструктурированного технического титана марки ВТ1-0 после лазерной обработки под слоем воды импульсами наносекундной длительности с плотностью мощности облучения  $F = 2 \text{ GW/cm}^2$ . Обнаружен эффект значительного измельчения исходной субмикроструктурированной структуры до наноструктурированного состояния в тонком приповерхностном слое толщиной порядка  $1 \mu\text{m}$ . Рассматривается возможность реализации физических механизмов наноструктурирования приповерхностных слоев, связанных с фазовой перекристаллизацией или ротационной динамической рекристаллизацией.

**Ключевые слова:** титан, импульсная лазерная обработка, микроструктура, наноструктурирование.

DOI: 10.21883/PJTF.2021.03.50575.18492

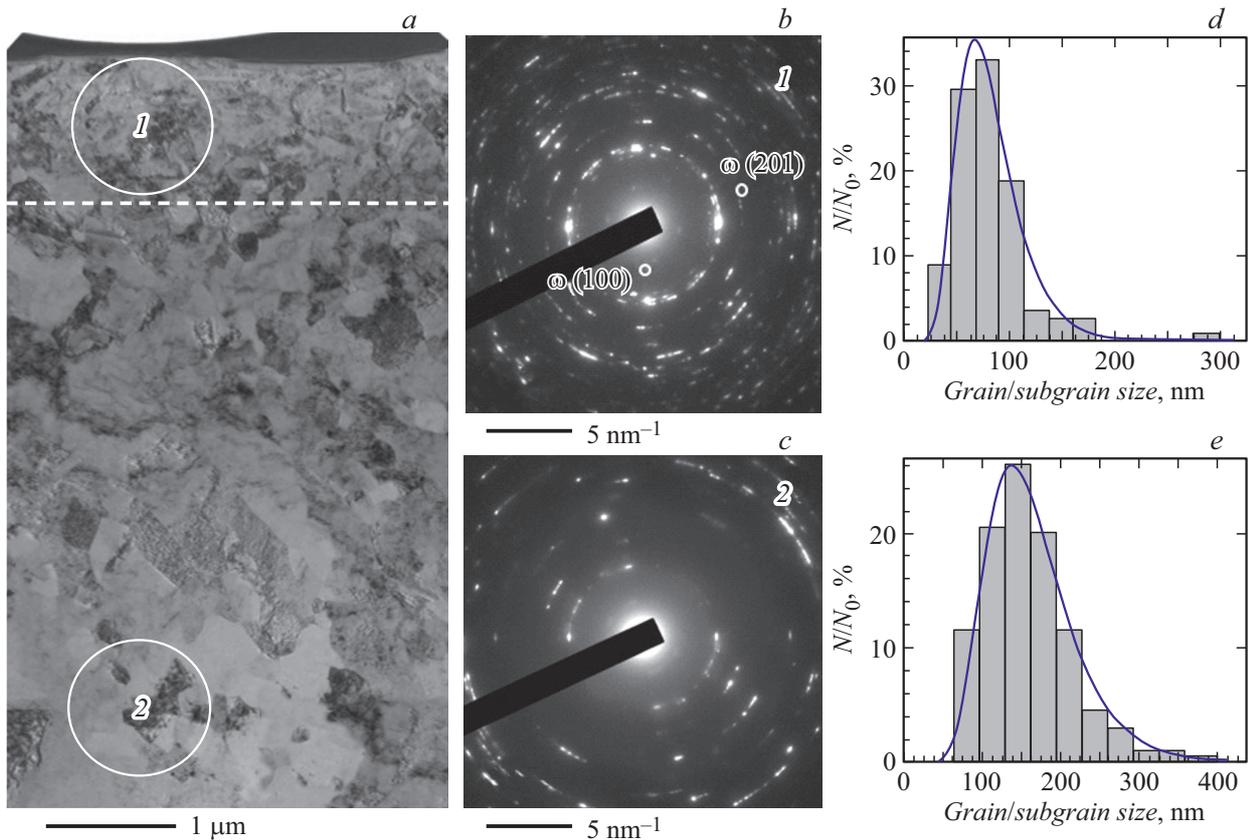
Известно, что при фокусировке импульса короткой (наносекундной) или ультракороткой (фемтосекундной/пикосекундной) длительности с плотностью мощности лазерного излучения  $F > 10^9 \text{ W/cm}^2$  на поверхность материала происходит испарение и унос приповерхностных слоев (абляция) с образованием плазмы (с высокими температурой и давлением), которая при расширении формирует ударные волны. Использование ограничивающего слоя, в частности воды, позволяет усилить давление, генерируемое в ударной волне, в 4–10 раз и приводит к увеличению длительности ее воздействия в 2 раза по сравнению с аналогичными величинами в режиме облучения, называемом прямой абляцией [1]. На данном принципе основан метод лазерной ударно-волновой обработки (лазернойковки, англ. laser shock peening). В зависимости от длительности импульса и величины энергии в импульсе, а также от диаметра пучка и других параметров такой обработки изменение микроструктуры приповерхностного слоя можно наблюдать до различной глубины.

Так, в работе [2] после обработки крупнозернистого титанового сплава TC17 (системы Ti–Al–Mo–Cr–Sn–Zr–Fe) под миллиметровым слоем воды лазерными импульсами длительностью 15 ns с плотностью мощности излучения  $F = 9.5 \text{ GW/cm}^2$  в приповерхностном слое материала толщиной до  $200 \mu\text{m}$  наблюдалось значительное измельчение исходных зерен ( $43 \mu\text{m}$ ) до субмикронного размера ( $\sim 400 \text{ nm}$ ) в приповерхностном слое толщиной  $30 \mu\text{m}$ . В [3] после обработки мощными наносекундными лазерными импульсами (15 J в импульсе) сплава Ti–6Al–4V

под тонким слоем воды ( $F = 5 \text{ GW/cm}^2$ ) обнаружено, что толщина упрочненного слоя (при измерениях на поперечном срезе) достигает одного миллиметра.

В настоящее время в литературе имеется большое число работ по исследованию влияния лазерной ударно-волновой обработки на структуру и свойства приповерхностных слоев металлов и сплавов, в том числе сплавов на основе титана. Однако ранее такие сплавы изучались после штатной термомеханической обработки или в исходном рекристаллизованном состоянии. Представляет интерес исследование возможности и механизма дальнейшего измельчения исходной субмикроструктурированной (СМК) структуры металлических материалов путем наносекундного лазерного облучения под слоем воды, актуальность этого была обоснована ранее в работе [4].

В качестве материала для исследований выбран технический титан марки ВТ1-0, химический состав которого приведен в работе [5]. СМК-состояние в рассматриваемом материале было сформировано методами механико-термической обработки по схеме, описанной в [5]. Лазерная обработка проводилась на установке „Минимаркер-2“ со следующими параметрами облучения: длина волны  $\lambda = 1064 \text{ nm}$ , длительность импульса  $\tau \sim 100 \text{ ns}$ , энергия в импульсе  $E \approx 2 \text{ mJ}$ , частота следования импульсов  $\nu = 50 \text{ kHz}$ , скорость сканирования  $v = 1500 \text{ mm/s}$ , плотность мощности энергии излучения  $F = 2 \text{ GW/cm}^2$ . Обрабатываемые образцы находились под слоем воды толщиной 2 mm (выбор толщины водного слоя проведен на основе данных работы [6]). Тонкие фольги (ламеллы) из приповерхностного слоя образ-



*a* — светлопольное изображение микроструктуры технического титана ВТ1-0 после лазерной обработки импульсами наносекундной длительности под водой. Штриховая линия показывает условные границы непосредственно примыкающего к поверхности наноструктурированного тонкого приповерхностного слоя. *b* и *c* — электронограммы, полученные соответственно для областей 1 и 2, отмеченных на части *a*. Кружками на части *b* выделены располагающиеся по окружностям рефлексы от частиц  $\omega$ -фазы. *d* и *e* — гистограммы распределения элементов зеренно-субзеренной структуры по размерам в приповерхностном слое и на удалении от него соответственно.

цов были получены известным методом „cross-section“ с использованием сфокусированных ионных пучков в колонне растрового электронно-ионного микроскопа FEI Scios Dual Beam. Исследование микроструктуры и фазового состава полученных фольг проводилось на просвечивающем электронном микроскопе JEOL JEM-2100 в режимах светлого и темного поля, а также микродифракции. С использованием программного обеспечения ImageScore определялся средний размер элементов зеренно-субзеренной структуры в соответствии с известными методиками.

В исходном состоянии исследуемый материал имеет зеренно-субзеренную структуру со средним размером элементов структуры  $\sim 150$  nm, обозначаемую в литературе как СМК- или ультрамелкозернистая структура [7]. Как можно видеть из рисунка, *a*, в структуре титана после рассматриваемой лазерной обработки отчетливо выделяется тонкий (толщиной порядка  $1 \mu\text{m}$ ) подповерхностный слой со значительно измельченной исходной СМК-структурой до наноструктурированного состояния, представляющего собой зеренно-субзеренную смесь с размером элементов структуры  $\sim 75 \pm 6$  nm (см. ри-

сунк, *d*). Квазиколецевая электронограмма, полученная для данной области, имеет высокую плотность расположения точечных рефлексов по окружностям (см. рисунок, *b*), что свидетельствует о широком спектре углов разориентировки между элементами и высокой дисперсности структуры. Кроме того, на электронограмме присутствуют две слабые по интенсивности окружности, соответствующие отражениям от кристаллографических плоскостей (100) и (201)  $\omega$ -фазы (фазы высокого давления в титане). Это является прямым подтверждением формирования ударной волны в рассматриваемом случае, как было обнаружено ранее с участием автора для исследуемого сплава при других условиях лазерной обработки [8].

На удалении от поверхности более чем на  $1 \mu\text{m}$  сохраняется исходная СМК-структура. Средний размер элементов зеренно-субзеренной структуры составляет  $\sim 160 \pm 10$  nm (части *a* и *e* рисунка). Электронограмма (см. рисунок, *c*), полученная для указанной области, имеет также квазиколецевой характер, но со значительно меньшей плотностью рефлексов, чем отмечалось выше для тонкого приповерхностного слоя. Вместе с

тем для электронограмм как в исходном состоянии [7], так и после лазерной обработки характерно дуговое размытие рефлексов, связанное, как известно, с высокой плотностью дефектов кристаллического строения и остаточными внутренними напряжениями.

В обзоре [9] отмечалось, что наноструктурирование в сплавах с полиморфным фазовым превращением при высокоскоростной деформации, в том числе при воздействии импульсного лазерного пучка, может быть результатом фазовой перекристаллизации. Согласно данным [10],  $\alpha$ -фаза титана переходит в  $\omega$ -фазу в интервале давлений от 2 до 12 ГПа в зависимости от условий нагружения. Оценка по известной формуле Фаббро [1] величины пикового давления, создаваемого ударной волной в исследуемых в настоящей работе условиях, дает  $P = 1.9$  ГПа, что соответствует возможности появления  $\omega$ -фазы. В работе [10] сделано предположение, что при превращении  $\alpha \rightarrow \omega$  в чистом титане остаются равномерно распределенные по объему ультрадисперсные остаточные включения  $\alpha$ -фазы, которые будут зародышами для дальнейшего роста  $\alpha$ -фазы в процессе обратного превращения  $\omega \rightarrow \alpha$  при снятии нагрузки. Таким образом может быть реализован процесс формирования наноструктурированного состояния. Возможно, данный механизм наноструктурирования при фазовом превращении реализуется и в исследованных в настоящей работе условиях.

Другим возможным механизмом наноструктурирования в исследуемом случае является ротационная динамическая рекристаллизация в процессе высокоскоростной деформации, вызванной лазерной ударно-волновой обработкой, как это было обнаружено в [2]. При этом высокоскоростное деформирование может быть рассмотрено как квазиadiaбатический процесс, при котором разогрев материала обусловлен переходом энергии, связанной с работой пластической деформации, в тепло, а охлаждению способствует слой воды на поверхности облучаемых лазером образцов. По аналогии с анализом, проведенным в работе [2], оценим продолжительность процесса ротационной динамической рекристаллизации, связанного с переходом малоугловых границ в большеугловые при увеличении угла разориентировки за счет накопления в них дислокаций одного знака. Оценим время, необходимое для увеличения угла разориентировки субграниц от  $3^\circ$  (значение моды для распределения разориентировок на субграницах в исходной СМК-структуре по данным [7]) до  $15^\circ$  и тем самым их трансформации в большеугловые границы, по формуле:

$$t = \frac{LkTf(\theta)}{4\delta D_{b0}\eta \exp(-Q_b/RT)}, \quad (1)$$

где  $L$  — диаметр исходных субзерен (предполагается, что их размер существенно не изменяется, а происходит преимущественно увеличение взаимной разориентировки) [м],  $k$  — постоянная Больцмана [J/K],  $T$  — температура [K],  $\delta$  — толщина границы зерна [м],

$D_{b0}$  — предэкспоненциальный множитель при расчете коэффициента зернограницной диффузии [m<sup>2</sup>/s],  $\eta$  — энергия границ зерен [J/m<sup>2</sup>],  $Q_b$  — энергия активации зернограницной диффузии [kJ/mol],  $\theta$  — угол разориентировки [°];  $f(\theta)$  вычисляется по формуле, приведенной в [2].

Возьмем для расчета  $L = 75$  nm,  $k = 1.38 \cdot 10^{-23}$  J/K,  $\eta = 1.19$  J/m<sup>2</sup> [2],  $\delta D_{b0} = 1.1 \cdot 10^{-16}$  m<sup>3</sup>/s [11],  $Q_b = 82$  kJ/mol [11],  $f(\theta = 15^\circ) = 0.38$ , температуру адиабатического разогрева в исследуемых условиях  $T = 1702$  K и получим  $t \approx 0.4$  ns. Для увеличения угла разориентировки границ до  $20^\circ$  потребуется промежуток времени порядка 1 ns. При этом длительность ударно-волнового воздействия составляет  $\sim 200$  ns, поскольку облучение происходит под водой [1]. Следовательно, проведенная оценка подтверждает принципиальную возможность наноструктурирования исследуемого материала по механизму ротационной динамической рекристаллизации в исследуемых условиях.

Таким образом, обнаруженный в работе на примере технического титана ВТ1-0 эффект дальнейшего значительного измельчения исходной субмикроструктурной структуры до наноструктурированного состояния (на глубину до 1  $\mu$ m) в условиях ударно-волновой импульсной лазерной обработки импульсами наносекундной длительности под слоем воды (лазернаяковка) может быть связан с фазовой перекристаллизацией или протеканием процесса ротационной динамической рекристаллизации.

## Благодарности

Автор выражает благодарность за помощь в проведении лазерной обработки сотрудникам Международной научной лаборатории лазерных микро- и нанотехнологий и систем Университета ИТМО (Санкт-Петербург) Г.В. Одинцовой и Ю.Ю. Карлагинной.

## Финансирование работы

Исследование в основной части, связанной с изучением структурно-фазового состояния технического титана, выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 19-12-00221, а в части подготовки тонких фольг (ламелл) из заданных локальных участков образца — за счет гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 19-32-90017 на оборудовании центров коллективного пользования ФНИЦ „Кристаллография и фотоника“ РАН и Национального исследовательского технологического университета „МИСиС“.

## Конфликт интересов

Автор заявляет, что у нее нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] R. Fabbro, J. Fournier, P. Ballard, D. Devaux, J. Virmont, *J. Appl. Phys.*, **68** (2), 775 (1990). DOI: 10.1063/1.346783
- [2] Y. Yang, H. Zhang, H. Qiao, *J. Alloys Compd.*, **722**, 509 (2017). DOI: 10.1016/j.jallcom.2017.06.127
- [3] X.C. Zhang, Y.K. Zhang, J.Z. Lu, F.Z. Xuan, Z.D. Wang, S.T. Tu, *Mater. Sci. Eng. A*, **527** (15), 3411 (2010). DOI: 10.1016/j.msea.2010.01.076
- [4] С.С. Манохин, А.Ю. Токмачева-Колобова, Ю.Ю. Карлагина, В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, М.В. Нарыкова, Ю.Р. Колобов, *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*, № 1, 67 (2021). DOI: 10.31857/S1028096020120195
- [5] М.Б. Иванов, Ю.Р. Колобов, Е.В. Голосов, И.Н. Кузьменко, В.П. Вейнов, Д.А. Нечаенко, Е.С. Кунгурцев, *Рос. нанотехнологии*, **6** (5-6), 108 (2011). [Пер. версия: 10.1134/S1995078011030074].
- [6] T. Takata, M. Enoki, P. Chivavibul, A. Matsui, Yu. Kobayashi, *Mater. Trans.*, **57** (10), 1776 (2016). DOI: 10.2320/matertrans.M2016150
- [7] Ю.П. Шаркеев, А.Д. Братчиков, Ю.Р. Колобов, А.Ю. Ерощенко, Е.В. Легостаева, *Физ. мезомеханика*, **7** (S1-2), 107 (2004).
- [8] Yu.R. Kolobov, A.Yu. Tokmacheva-Kolobova, S.S. Manokhin, S.A. Bozhko, G.V. Khramov, in *Proc. of the eighteenth Israeli-Russian Bi-National Workshop* (Ariel University Press, Ariel, 2019), p. 95–104.
- [9] Ю.Р. Колобов, *Изв. вузов. Физика*, **61** (4), 11 (2018). [Пер. версия: 10.1007/s11182-018-1440-4].
- [10] I.V. Nelasov, A.G. Lipnitskii, A.I. Kartamyshev, V.N. Maksimenko, Yu.R. Kolobov, *AIP Conf. Proc.*, **2053** (1), 030047 (2018). DOI: 10.1063/1.5084408
- [11] А.Г. Липницкий, И.В. Неласов, Ю.Р. Колобов, *Физ. мезомеханика*, **16** (1), 67 (2013).