

06

Исследование механизма полиморфного превращения в титане при воздействии лазерного импульса фемтосекундной длительности

© С.С. Манохин^{1,2}, И.В. Неласов^{1,2}, С.И. Ашитков³, Д.С. Ситников³, Ю.Р. Колобов^{1,2}

¹ Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН, Черноголовка, Московская обл., Россия

² Тольяттинский государственный университет, Тольятти, Россия

³ Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

E-mail: manohin@icp.ac.ru

Поступило в Редакцию 4 февраля 2025 г.

В окончательной редакции 3 апреля 2025 г.

Принято к публикации 3 апреля 2025 г.

Исследовано изменение структурно-фазового состояния приповерхностных слоев технически чистого α -титана (сплав ВТ1-0) под воздействием ударных волн, возникающих при фемтосекундном лазерном облучении. Установлено формирование упрочненного мелкодисперсными частицами карбидов титана приповерхностного слоя. Частицы вытянутой формы с ГЦК-решеткой (δ -фаза) имеют определенное ориентационное соотношение с матрицей ГПУ α -титана: $\langle 2110 \rangle \alpha(\text{ГПУ}) \parallel \langle 011 \rangle \delta(\text{ГЦК})$ и $\{0001\} \alpha(\text{ГПУ}) \parallel \{111\} \delta(\text{ГЦК})$. Обсуждается механизм такого превращения, связанный с сегрегацией атомов углерода на дефектах кристаллической структуры, индуцированных ударно-волновым воздействием.

Ключевые слова: титан, карбид титана, ударно-волновое воздействие, дефекты структуры, молекулярная динамика.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.13.60700.20275

Титан и его сплавы обладают высокой прочностью и коррозионной стойкостью, а также хорошей биосовместимостью, что делает их незаменимыми во многих случаях технического и медицинского применений. Кристаллическая решетка титана имеет две аллотропические модификации: α -фаза с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решеткой и β -фаза с объемноцентрированной кубической решеткой. При прокатке или импульсной лазерной обработке в титане и его сплавах значительное увеличение прочности и сопротивления усталости [1] в зависимости от параметров внешнего воздействия может быть связано с измельчением зеренной структуры (вплоть до наноструктурирования) [2] и формированием ω -фазы высокого давления [3], а также гранецентрированной кубической (ГЦК) фазы [4]. Недавние исследования показали, что природа аллотропного превращения ГПУ в ГЦК-решетку может быть обусловлена уменьшением энергетического барьера образования зародышей ГЦК-фазы в ГПУ-матрице при изменении локальной концентрации примесей внедрения (углерода, азота и кислорода) [5,6].

Настоящая работа посвящена изучению изменения структурно-фазового состояния приповерхностных слоев технически чистого α -титана (сплав ВТ1-0) под воздействием ударных волн, возникающих при фемтосекундном лазерном облучении. Комплексный экспериментальный подход в сочетании с компьютерным моделированием использован для выяснения механизма инициированного ударно-волновым лазерным воздействи-

ем фазового превращения ГПУ–ГЦК в исследуемом сплаве.

Для исследований использовали технически чистый α -титан (сплав ВТ1-0) с ГПУ кристаллической решеткой. Элементный состав данного сплава на основе титана (mass%): Al — 0.01, Fe — 0.12, Si — 0.002, O — 0.143, C — 0.004, N — 0.003, H — 0.0008 (в at.%: Al — 0.018, Fe — 0.103, Si — 0.003, O — 0.426, C — 0.016, N — 0.010, H — 0.038) — соответствует требованиям ГОСТ 19807–91. Образцы изготавливали из прутков диаметром 8 mm, сформированных методом поперечно-винтовой прокатки, что обеспечило формирование субмикроструктурной структуры. Затем образцы рекристаллизовали отжигом при 1123 K в течение часа для формирования поликристаллической структуры со средним размером зерен $35 \pm 3 \mu\text{m}$. Лазерная обработка проводилась на фемтосекундной хром-форстеритовой лазерной системе (длительность импульса 110 fs, длина волны 1240 nm, плотность энергии 13.7 J/cm^2). Методика лазерной обработки подробно описана в [2].

Структурные исследования выполняли методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе Tescan Osiris при ускоряющем напряжении 200 kV. Подготовка тонких фольг осуществлялась методом ионного утонения в колонне FEI Scios.

Молекулярно-динамическое моделирование проводили в пакете LAMMPS с использованием потенциалов межатомного взаимодействия в рамках модифицированного метода погруженного атома [7]. Модельный образец содержал $4.9 \cdot 10^6$ атомов титана и 1972 атома

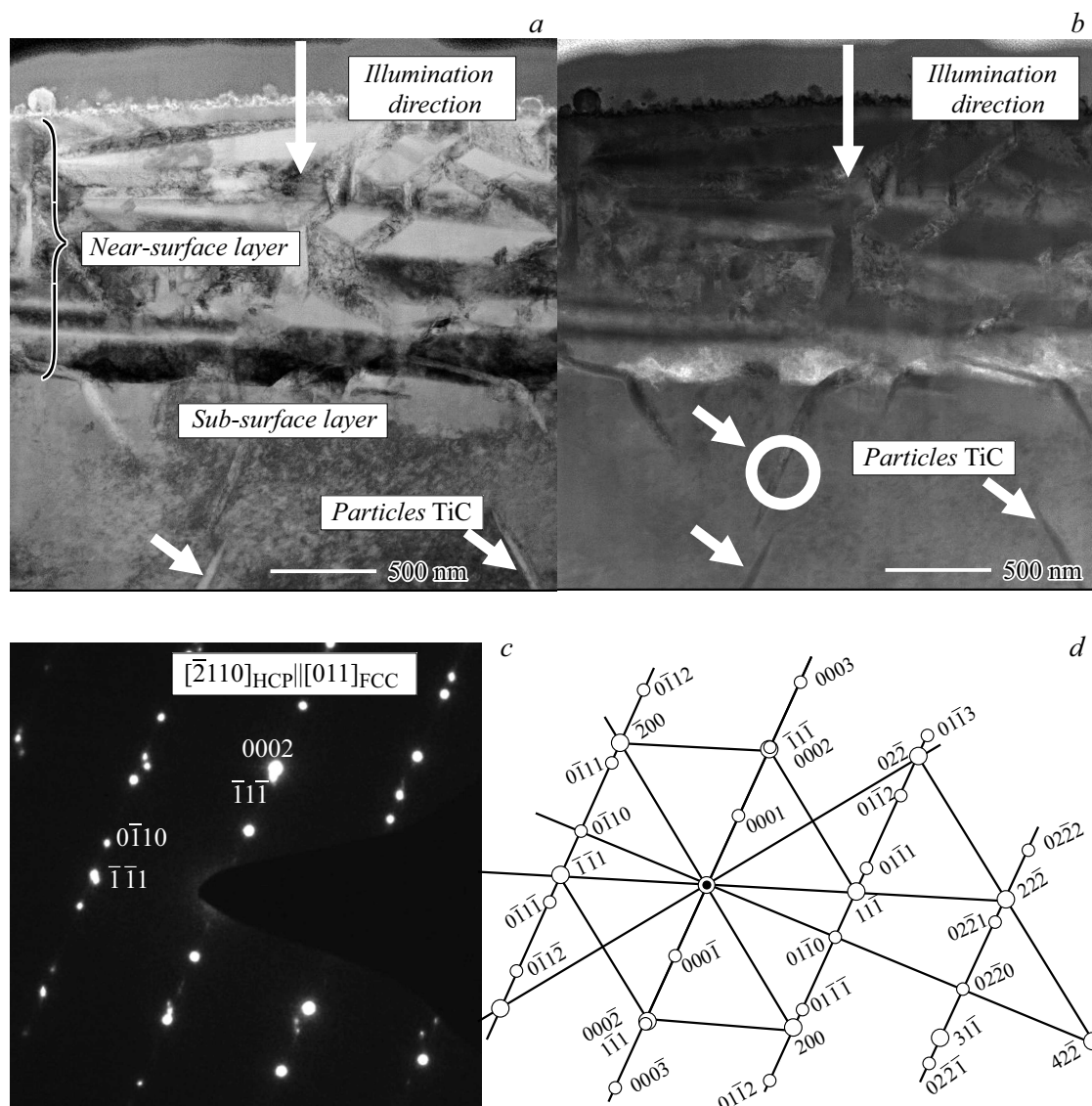


Рис. 1. Увеличенное изображение участка фольги, демонстрирующее ГЦК-частицы микрокарбидов, зарождение которых инициировано фемтосекундным лазерным воздействием. *a* — светлопольный контраст, *b* — темнопольный контраст (кружком обозначена область захвата при помощи селективной диафрагмы микрокарбида и матрицы), *c* — микродифракция, полученная с захватом ГЦК-частицы при помощи селективной диафрагмы, *d* — расшифровка микродифракции, демонстрирующая ориентационное соотношение ГПУ–ГЦК (HCP–FCC). Направления $[\bar{2}110]_{\text{HCP}} \parallel [011]_{\text{FCC}}$, плоскости $(000\bar{1})_{\text{HCP}} \parallel (1\bar{1}\bar{1})_{\text{FCC}}$. Просвечивающая растровая электронная микроскопия.

углерода (0.04 at.%). Размер модельного образца по осям $x-y-z$ составлял 88–92–10 708 Å соответственно. Шаг моделирования составлял 0.2 fs, общее время 400 ps. Характеристики ударной волны задавались согласно работе [2], через временную зависимость скорости одной из граней образца вдоль оси z , перпендикулярной облучаемой поверхности. При моделировании учитывалось только взаимодействие титана с углеродом, несмотря на более высокое содержание в сплаве кислорода и железа. Это обусловлено тем, что именно атомы углерода наиболее эффективно снижают энергетический барьер ГПУ–ГЦК-превращения согласно ранее опубликованным исследованиям [6], в то время как кислород

и железо преимущественно влияют на другие аспекты фазовых превращений в титане.

Установлено, что приповерхностный модифицированный лазерной обработкой слой (толщиной $\sim 1 \mu\text{m}$) имеет неоднородную нанокристаллическую пластинчатую структуру с шириной и толщиной пластин от ~ 5 до $\sim 200 \text{ nm}$ и длиной от $\sim 100 \text{ nm}$ до нескольких микрометров (рис. 1, *a, b*). Наноразмерные пластины ориентированы в различных направлениях к поверхности: перпендикулярно, под углом 45° или параллельно поверхности. В подповерхностном слое также наблюдаются пластины, ориентированные параллельно поверхности, которые граничат с матрицей, представля-

Сравнение известных межплоскостных расстояний карбида титана TiC (ГЦК-решетка, $a = 4.327 \text{ \AA}$) и гидрида титана TiH₂ (ГЦК-решетка, $a = 4.44 \text{ \AA}$) с полученными экспериментальными данными ($a = 4.334 \text{ \AA}$)

(hkl)	$d, \text{ \AA}$		
	Эксперимент	TiC	TiH ₂
(111)	2.54	2.5	2.56
(200)	2.18	2.16	2.22
(220)	1.50	1.53	1.56
(311)	1.23	1.30	1.339

ющей исходный материал с повышенной после ударно-волнового воздействия плотностью деформационных дефектов. Физические механизмы формирования такой микроструктуры проанализированы в [2].

Другой характерной особенностью микроструктуры являются частицы вытянутой формы длиной около $1 \mu\text{m}$ и толщиной порядка 50 nm , ориентированные под углами 45° , -45° и 0° к направлению, перпендикулярному поверхности фольги (отмечены стрелками на рис. 1, a, b). Расшифровка картины микродифракции от этих частиц показала, что они имеют ГЦК-решетку (рис. 1, c, d). Расщепление рефлексов от карбида титана, в частности рефлекса $\bar{2}00$, происходит по причине сложной внутренней структуры частицы, которая локально имеет разную концентрацию углерода, поэтому незначительно изменяются параметры кристаллической решетки.

Сопоставление известных из литературы значений межплоскостных расстояний для карбида титана TiC (ГЦК-решетка, $a = 4.327 \text{ \AA}$, JCPDS 32-1383) и гидрида титана TiH₂ (ГЦК-решетка, $a = 4.44 \text{ \AA}$, JCPDS 07-0370) с полученными экспериментальными данными приведено в таблице. Сравнение межплоскостных расстояний наблюдаемой фазы с табличными данными демонстрирует соответствие исследуемой структуры как гидриду, так и карбиду титана, однако другие экспериментальные и расчетные данные, как показано далее, однозначно свидетельствуют в пользу карбидной природы выделений. Таким образом, частицы вытянутой формы с ГЦК-решеткой (отмечены стрелками на рис. 1, a, b) представляют собой карбиды титана. Анализ недавно опубликованных работ [4–6] также показал, что межплоскостные расстояния и кристаллографические соотношения решеток ГЦК-частиц, выделяющихся при прокатке в ГПУ-матрице титана, также характерны для фазы карбида титана TiC.

В работе [5] на основании квантово-механических расчетов было установлено, что природа аллотропного преобразования ГПУ- в ГЦК-решетку в технически чистом титане связана с потерей устойчивости ГПУ-решетки и ее перестройкой в ГЦК-структуру, вызванной сегрегацией атомов углерода на дефектах кристаллического строения (дислокациях, границах субзерен и др.). В работе [6] показано, что увеличение концентрации

примесей внедрения (атомов углерода, азота, кислорода) уменьшает энергетический барьер между ГПУ- и ГЦК-решетками, тем самым способствуя реализации ГПУ–ГЦК-превращения. Авторами работы [8] отмечается, что обнаружение ГЦК-фазы в ГПУ-матрице объясняется формированием гидридов титана вследствие загрязнения исследуемых образцов водородом. Однако позднее [9] формирование частиц стабильной ГЦК-фазы было обнаружено при температуре, значительно превышающей температуру распада TiH_x ($x \geq 1$). В этом случае появление ГЦК-фазы в ГПУ-матрице титана может быть объяснено только наличием в кристаллической решетке примесей внедрения, уменьшающих, как отмечалось выше, энергетический барьер рассматриваемого превращения. Это еще раз подтверждает, что обнаруженная нами ГЦК-фаза после лазерного облучения ГПУ-титана действительно является карбидом титана.

Следует также отметить, что на периферии кратера, а также вне области лазерного воздействия частицы карбидов не были обнаружены. Последнее однозначно свидетельствует о том, что их формирование инициировано ударно-волновым воздействием лазерного импульса. Известно, что в поли-, субмикро- и нанокристаллическом состоянии титана микрокарбиды титана играют определяющую роль в стабилизации зеренной структуры путем торможения миграции границ зерен и затруднения процессов рекристаллизации, как было показано ранее в работе [1].

В результате моделирования установлено, что после прохождения ударной волны в течение 400 ps наблюдается увеличение концентрации атомов углерода на дефектах кристаллической структуры (дислокации), что подтверждается анализом парциальной функции радиального распределения (ПФРР) атомов Ti–C. Первый пик ПФРР демонстрирует, что после моделирования вблизи дислокаций количество атомов углерода в локальном окружении атомов Ti, принадлежащем дислока-

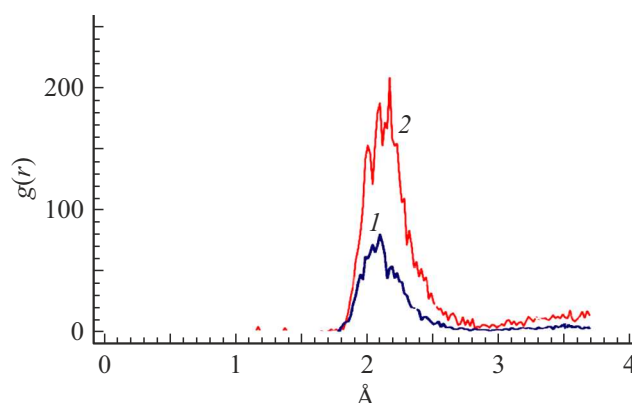


Рис. 2. Парциальная функция радиального распределения Ti–C для первой координационной сферы атомов титана с локальным окружением, характерным для дислокаций в ГПУ-структуре. 1 — состояние непосредственно после прохождения ударной волны, 2 — результат после молекулярно-динамического моделирования в течение 400 ps .

циям, увеличивается более чем в 3 раза по сравнению с исходной дислокационной структурой, возникшей сразу после прохождения ударной волны. Это согласуется с предложенным механизмом формирования микрокарбидов, включающим диффузионный перенос атомов углерода в полях напряжений от дислокаций, и захват атомов углерода движущимися дислокациями (рис. 2).

В исследованных условиях ударно-волнового лазерного воздействия формирование упрочненного мелкодисперсными частицами карбидов приповерхностного слоя в технически чистом титане установлено в настоящей работе впервые.

Финансирование работы

Исследования выполнены по теме государственного задания FFSG-2024-0018 (номер государственной регистрации 124020700089-3), в части работ, связанной с лазерным облучением, в рамках государственного задания № 075-00270-24-00.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Ю.Р. Колобов, С.С. Манохин, В.И. Бетехтин, А.Г. Кадомцев, М.В. Нарыкова, Г.В. Одинцова, Г.В. Храмов, Письма в ЖТФ, **48** (2), 15 (2022). DOI: 10.21883/PJTF.2022.02.51913.19025 [Yu.R. Kolobov, S.S. Manokhin, V.I. Betekhtin, A.G. Kadomtsev, M.V. Narykova, G.V. Odintsova, G.V. Khramov, Tech. Phys. Lett., **48** (1), 56 (2022). DOI: 10.21883/TPL.2022.01.52471.19025].
- [2] V. Zhakhovsky, Yu. Kolobov, S. Ashitkov, N. Inogamov, I. Nelasov, S. Manokhin, V. Khokhlov, D. Ilnitsky, Yu. Petrov, A. Ovchinnikov, O. Chefonov, D. Sitnikov, Phys. Fluids, **35** (9), 096104 (2023). DOI: 10.1063/5.0165622
- [3] I.V. Nelasov, A.I. Kartamyshev, A.O. Boev, A.G. Lipnitskii, Yu.R. Kolobov, T.K. Nguyen, Mod. Simul. Mater. Sci. Eng., **29** (6), 065007 (2021). DOI: 10.1088/1361-651X/ac0c22
- [4] X. Zheng, M. Gong, T. Xiong, H. Ge, L. Yang, Y. Zhou, X. Ma, Scripta Mater., **162**, 326 (2019). DOI: 10.1016/j.scriptamat.2018.11.037
- [5] S. Jiang, L. Huang, X. Gao, G. Liu, R. Zhang, Y. Jiao, L. Geng, Acta Mater., **203**, 116456 (2021). DOI: 10.1016/j.actamat.2020.10.075
- [6] M. Yang, J. Hu, S. Cao, G. Feng, Y. Yang, R. Liu, H. Wang, Metals, **12** (10), 1607 (2022). DOI: 10.3390/met12101607
- [7] Y.M. Kim, B.J. Lee, Acta Mater., **56** (14), 3481 (2008). DOI: 10.1016/j.actamat.2008.03.027
- [8] Y. Chang, S. Zhang, C.H. Liebscher, D. Dye, D. Ponge, C. Scheu, W. Lu, Scripta Mater., **178**, 39 (2020). DOI: 10.1016/j.scriptamat.2019.11.010
- [9] R. Traylor, R. Zhang, J. Kacher, J.O. Douglas, P.A. Bagot, A.M. Minor, Acta Mater., **184**, 199 (2020). DOI: 10.1016/j.actamat.2019.11.047