

УДК 538.911,538.971

ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗМЕНЕНИЙ СТРУКТУРЫ СУБМИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТИТАНА МАРКИ ВТ1-0 ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ И ЛАЗЕРНОЙ ОБРАБОТКЕ ИМПУЛЬСАМИ НАНОСЕКУНДНОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ

© 2021 г. С. С. Манохин^{a,*}, А. Ю. Токмачева-Колобова^{a,b}, Ю. Ю. Карлагина^c, В. И. Бетехтин^d,
А. Г. Кадомцев^d, М. В. Нарыкова^d, Ю. Р. Колобов^a

^aИнститут проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская область, 142432 Россия

^bНациональный исследовательский технологический университет “МИСИС”, Москва, 119049 Россия

^cУниверситет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101 Россия

^dФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, 194021 Россия

*e-mail: manohin@bk.ru

Поступила в редакцию 10.02.2020 г.

После доработки 03.03.2020 г.

Принята к публикации 05.03.2020 г.

Методами просвечивающей электронной микроскопии исследованы особенности изменения структуры образцов субмикрокристаллического (СМК) технически чистого титана марки ВТ1-0 после длительных отжига в широком интервале температур (150–700°C), продолжительностью от 0.5 до 1008 ч, а также после воздействия лазерными импульсами наносекундной длительности. Установлено, что микроструктура исследуемого материала остается стабильной при отжигах в течение одного часа в интервале температур 150–400°C. Длительные (более 1000 ч) низкотемпературные отжики в интервале 150–190°C также не приводят к значительному изменению размеров элементов структуры. Воздействие наносекундным лазерным облучением вызывает дополнительное измельчение исходной СМК-структуры в приповерхностных слоях материала до глубины порядка 1 мкм.

Ключевые слова: титан, микроструктура, термическая стабильность, длительный отжиг, наносекундное лазерное облучение.

DOI: 10.31857/S1028096020120195

ВВЕДЕНИЕ

Титан и сплавы на его основе находят все более широкое применение в различных отраслях промышленности, в частности в качестве материалов для изготовления медицинских имплантатов, благодаря их высокой биосовместимости, хорошей коррозионной стойкости и другим положительным для биоматериалов свойствам. Известно, что для обеспечения требуемой биохимической совместимости титановых имплантатов предпочтительными при выборе материала имплантатов являются чистый или технически чистый титан (например, марки ВТ1-0), а также малолегированные титановые сплавы (например, широко используемый в настоящее время в стоматологии зарубежный сплав типа Grade 4). Такие сплавы не содержат вредных для живого организма элементов (Al и V), что является их существенным преимуществом в сравнении с широко применяющимися в настоящее время во всем мире медицинскими сплавами системы Ti–Al–V [1]. Однако по проч-

ностным характеристикам нелегированные титановые сплавы значительно уступают легированным α и $(\alpha + \beta)$ – титановым сплавам и тем более высокопрочным сталям.

В последние годы активно исследуются и используются на практике металлы и сплавы в наноструктурированном (НС) с размером элементов зеренной-субзеренной структуры (далее – зерен) порядка или менее 0.1 мкм, субмикрокристаллическом (СМК) (размер зерен в интервале 0.1–1 мкм) и ультрамелкозернистом (УМЗ) с размером зерен 1–10 мкм состояниях, полученные воздействием пластической деформацией в сочетании с традиционными способами термомеханической обработки. На примере сплава ВТ1-0 показана возможность существенного повышения его характеристик прочности, в том числе в условиях малоцикловой усталости до уровня, необходимого для широкого применения данного сплава в качестве материала для медицинских имплантатов [1, 2].

Как известно, СМК-структура представляет развитую систему внутренних поверхностей раздела. В СМК и НС металлических материалах, полученных воздействием пластической деформацией, данная система представляет собой зеренно-субзеренную смесь и характеризуется наличием внутренних напряжений, источниками которых являются границы зерен деформационного происхождения, дислокации и дислокационные субграницы. Наличие таких напряжений увеличивает трудоемкость получения изделий и может приводить к их короблению. В обзоре [1] отмечено, что остаточные напряжения первого рода (именно они могут вызывать коробление изделий) в СМК-титане полностью устраняются после отжига при температуре 350°C в течение 3 ч. Такой отжиг не приводит к существенному уменьшению прочности или снижению пластичности рассматриваемых материалов.

Известным недостатком СМК-материалов является низкая термическая стабильность их структуры в отношении процессов рекристаллизации [3–6]. В таких материалах процессы зарождения и роста зерен могут протекать при комнатной или умеренных температурах, особенно в условиях циклического нагружения [7, 8]. Причиной этого является высокий уровень латентной энергии, связанный с наличием СМК-структуры, полученной указанным выше способом. Отчетливо это проявляется на примере технически чистого титана с СМК-структурой, сформированной пластическим деформированием при криогенных температурах (процесс криоизмельчения зерен) в работе [5]. В то же время в [9] было обнаружено, что рассматриваемый материал обладает достаточно высокой термостабильностью, превышающей соответствующую для металлов с близкой температурой плавления, например, никеля. Такой титан не рекристаллизуется до температур 350–400°C в условиях свободного изотермического отжига. Было показано, что причиной этого является образование в данном сплаве наноразмерных частиц карбидов непосредственно в ходе процесса формирования СМК-структуры [1, 10].

В работе [11] исследована термическая стабильность микроструктуры приповерхностного слоя титанового сплава системы Ti–Al–Mo–Cr–(X) (ТС17) после обработки лазером с наносекундной длительностью импульсов. Обнаружено, что формирующаяся в результате указанной обработки структура так же, как и в рассмотренном выше случае, остается стабильной до 400°C. В то же время в [12] отмечается, что лазерная обработка отрицательно сказывается на термической стабильности псевдо-альфа титанового сплава системы Ti–Al–Sn–Zr–(X) (Ti834) по причине образования большого количества дефектов кристаллического строения в приповерхностном слое материала.

В связи с изложенным выше актуальной для практики задач является улучшение служебных характеристик и возможности оценки ресурса работы НС и СМК медицинских титановых сплавов в условиях, близких к соответствующим для реальных условий эксплуатации. Для этого необходимы исследования термической стабильности структуры и механических свойств рассматриваемых материалов после длительных отжигов при температурах, как можно более близких к соответствующим в живой биологической среде.

Другой, близко примыкающей к охарактеризованной выше проблеме, является нанесение защитных покрытий, а также обработка поверхности и тонких приповерхностных слоев рассматриваемых материалов без их существенного разогрева. Подавляющее большинство применяющихся в практике способов реализации поверхностных обработок связаны со значительным разогревом, в ходе которого в НС и СМК-структурах интенсивно развиваются процессы возврата и рекристаллизации, что приводит к потере всех положительных эффектов упрочнения, связанных с наличием указанных структур. Избежать этого позволяет активно развиваемый (в том числе в ранее опубликованных работах авторов статьи) перспективный метод обработки поверхностей металлических материалов лазерными импульсами короткой (пико-, нано- и субнаносекундной) и ультракороткой (субпико- и фемтосекундной) длительности [2, 13].

Указанная длительность импульсов позволяет без прогрева на большую глубину (толщина модифицированного слоя составляет не более 0.3 мкм) сформировать развитый поверхностный рельеф с многомасштабной шероховатостью и связанными с ней уникальными свойствами поверхности, например, супергидрофильностью и супергидрофобностью [14, 15]. Ранее с участием авторов настоящей работы на примере СМК-титанового сплава BT1-0 показано, что в результате многоимпульсного фемтосекундного лазерного воздействия происходит формирование одномерной квазипериодической структуры в виде нанорешеток с периодом, многократно меньшим длины волны возбуждающего излучения (порядка 0.2–0.4 мкм) [16]. При этом на глубину до 1 мкм в приповерхностных слоях материала наблюдается измельчение структуры до наномасштабного уровня [21].

Таким образом, исследование стабильности СМК-структуры приповерхностных слоев рассматриваемых материалов при проведении обработок лазерными импульсами с целью микроstructuring поверхности, формирующего, как отмечалось выше, многомасштабный поверхностный рельеф с экстремальными характери-

Таблица 1. Химический состав титана марки BT1-0

Сплав BT1-0	Содержание элементов, масс. %, Ti-основа						
	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	0.002	0.143	0.004	0.003	0.0008

стиками смачиваемости является важным с научной и практической точек зрения.

Целью настоящей работы являлось исследование эволюции микроструктуры субмикрокристаллического технически чистого титана марки BT1-0 в процессе длительных отжигов в широком интервале температур, а также в результате воздействия наносекундного лазерного излучения.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве материала исследований был выбран технически чистый титан марки BT1-0, химический состав которого приведен в табл. 1.

Образцы для исследований изготавливали из прутков сплава BT1-0 диаметром 8 мм, полученных с использованием продольной, поперечной и сортовой прокатки (ТУ 1825-001-02079230-2009), которые подвергали финишному отжигу при температуре 673 К в течение 3 ч для снятия внутренних напряжений первого рода. Далее проводили серию отжигов в лабораторных печах Nabertherm при температурах 150–400°C в течение 0.5–1008 ч.

Для структурных исследований использовали просвечивающий электронный микроскоп (ПЭМ) Tecnai G2 F20 S-TWIN, FEI TecnaiOsiris при ускоряющем напряжении 200 кВ. Подготовка тонких фольг для ПЭМ (ламелл, которые вырезаются перпендикулярно к поверхности образца) осуществлялась методом ионного утонения, сфокусированным ионным пучком в колонне растрового электронно-ионного микроскопа FEI Scios. При этом ламеллы вырезались из области, где не наблюдалось плавление.

Для наносекундной лазерной обработки использовали титан-сапфировый лазер “Минимаркер-2” с центральной длиной волны $\lambda \approx 1064$ нм, длительностью импульса около 100 нс в области взаимодействия, энергией в импульсе до 10^{-3} Дж и частотой следования импульсов 50 кГц. Обработку проводили под слоем воды толщиной 2 мм с мощностью $F = 2 \times 10^9$ Вт/см² и скоростью сканирования 1500 мм/с. Площадь обработанной поверхности составляла ~ 1 см².

Средний размер элементов зеренно-субзеренной структуры определяли методом секущих с последующим построением гистограмм распределения зерен/субзерен по размерам и их матема-

тической обработкой. Подробно методика определения среднего размера элементов структуры описана в работах [17, 18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура исходного СМК-сплава марки BT1-0 и гистограмма распределения зерен по размерам приведены на рис. 1а. Такое структурное состояние можно характеризовать как субмикрокристаллическое, поскольку основная доля элементов зеренно-субзеренной структуры (зерен) находится в интервале значений 0.1–1 мкм (доля зерен размером 100 нм и менее составляет порядка 15%). Средний размер структурных элементов составляет 193 ± 11 нм.

Для сравнения термической стабильности структуры исследуемого сплава BT1-0 и сплава Grade 4 (по данным работы [19]) в настоящей работе построена зависимость изменения среднего арифметического размера зерен от температуры отжига в интервале температур 20–750°C для титана марки BT1-0 (рис. 2а). Как можно видеть, представленные зависимости для титана марок BT1-0 и Grade4 имеют подобный характер. В обоих случаях активный рост зерен начинается при температурах порядка 400–450°C.

Как отмечалось выше, актуальным для оценки ресурса работы рассматриваемых материалов является изучение кинетики роста зерен при температурах, максимально близких к рабочей температуре.

Длительные (более 1000 ч) отжики изучаемого сплава проводились в интервале температур ниже 200°C. Изображения микроструктуры исследуемого материала после отжигов при различных температурах приведены на рис. 1б–1г. Было обнаружено, что уже при температуре отжига 190°C длительностью более 1000 ч изменения значения среднего арифметического, среднего геометрического, медианы и моды распределения по размерам элементов зеренно-субзеренной структуры остаются в пределах погрешностей измерений (рис. 2б). То есть при более низких температурах (например, при температуре биологических тканей живого организма) можно считать сформированную микроструктуру достаточно устойчивой.

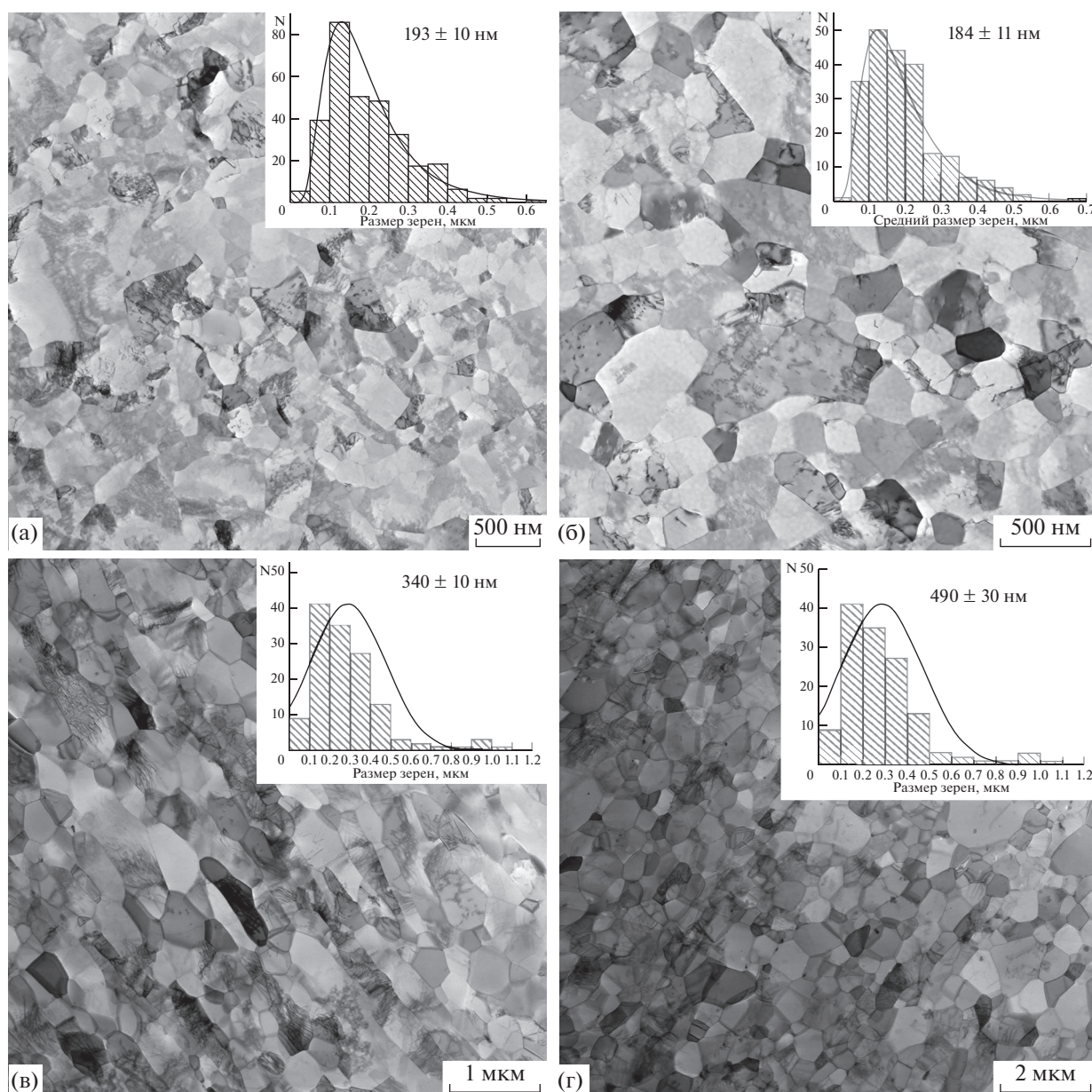


Рис. 1. ПЭМ-изображение микроstructures сплава марки ВТ1-0 и гистограммы распределения зерен по размерам состояний: а – исходного, б – после отжига 190°C, 1008 ч, в – 350°C, 92 ч, г – 350°C, 504 ч.

Известно, что обработка импульсным лазерным излучением позволяет минимизировать толщину и степень разогрева приповерхностных слоев материалов [12]. Для оценки такого воздействия в данной работе исследовали микроstructure образцов субмикроструктурного технического чистого титана после обработки наносекундным лазерным облучением (НЛО) под слоем воды толщиной порядка 2 мм.

Исследование микроstructure тонких фольг (ламелл) в просвечивающем электронном микроскопе показало, что в результате указанного воздействия лазерным пучком происходит модифи-

кация приповерхностного слоя на глубину порядка 1 мкм (рис. 3), связанная, как известно, с распространением ударных волн с поверхности материала [20]. В указанном слое наблюдается дальнейшее измельчение исходной СМК-структуры до наноструктурированного состояния, представляющего собой зеренно-субзеренную смесь с размером элементов структуры менее 100 нм. Электронограмма, полученная с указанной области, имеет квазиколецевой вид. Наблюдаемое азимутальное размытие некоторых рефлексов, свидетельствует о наличии микронапряжений 2 рода, связан-

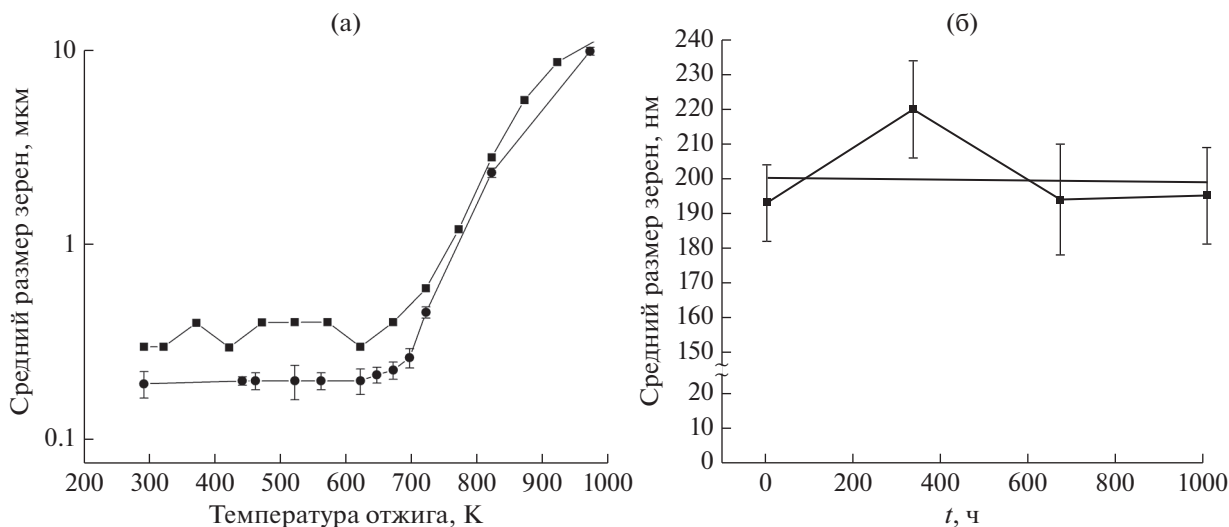


Рис. 2. Влияние температуры отжига на средний размер зерна (■ — Grade 4 [13], ● — экспериментально полученные данные) (а); зависимость среднего размера зерен СМК титана марки BT1-0 от времени при отжиге при температуре 190°C (б).

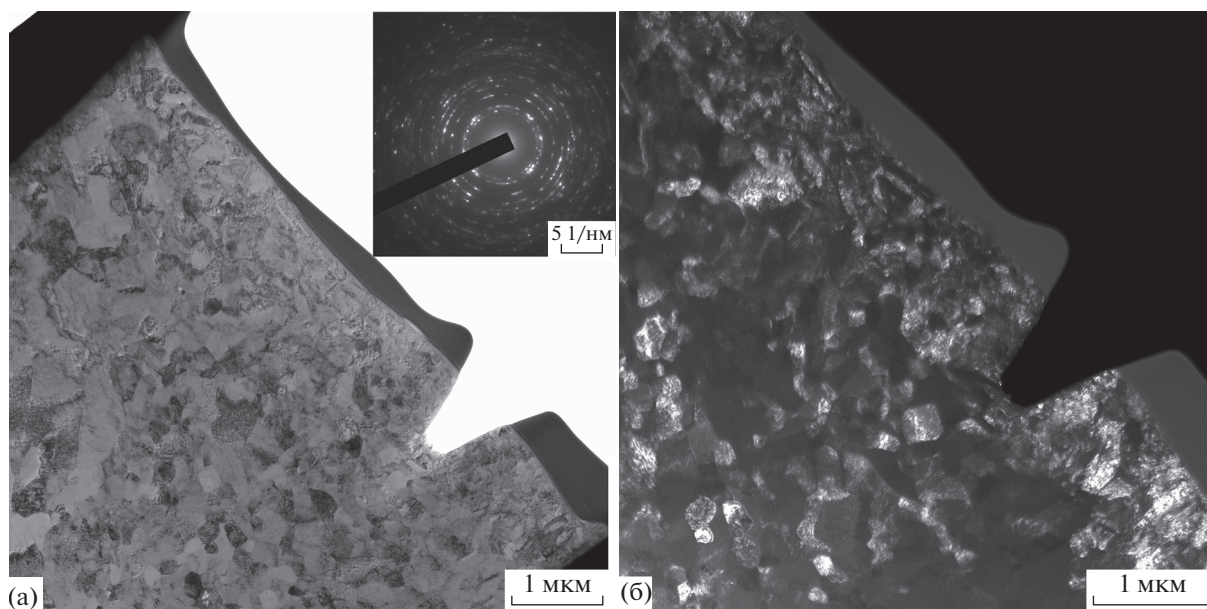


Рис. 3. ПЭМ-изображение микроструктуры субмикроструктурированного титана марки BT1-0 после наносекундного лазерного облучения под водой: а — светлосовое изображение и микродифракция, б — темное изображение.

ных с повышенной плотностью дефектов кристаллического строения.

Ранее с участием авторов настоящей работы на примере образцов СМК-титана марки BT1-0 с полученным методом микродугового оксидирования прозрачным для лазерного пучка покрытием также было показано, что в результате НЛО происходит наноструктурирование приповерхностного слоя [21¹].

Вместе с этим, как было установлено авторами ранее, измельчение микроструктуры тонкого приповерхностного слоя имеет место и при фемтосекундном лазерном облучении. На примере титанового сплава Ti–6Al–4V в крупнозернистом состоянии было показано, что в результате фемтосекундного лазерного облучения формируется градиентная структура, состоящая из оксидного слоя на поверхности материала, наноструктурированного приповерхностного слоя толщиной поряд-

ка 1 мкм, далее плавно переходящего в крупнозернистую структуру в объеме материала [22].

Таким образом, если даже исходная СМК или НС-структура в тонком приповерхностном слое исследуемого материала будет деградировать при минимальном термическом лазерном воздействии, то это не повлияет на механические и другие свойства такого слоя, поскольку его наноструктурирование вне зависимости от исходного состояния происходит в процессе лазерного воздействия и сохраняется после его прекращения. В будущем авторы планируют исследовать термическую стабильность формирующихся в результате лазерной обработки структур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами просвечивающей электронной микроскопии исследована эволюция микроструктуры образцов субмикроструктурированного технического чистого титана марки ВТ1-0 в ходе изотермических отжигов в широком интервале температур. Установлено, что до температур отжига 400°C в течение 1 ч микроструктура субмикроструктурированного титана марки ВТ1-0 остается стабильной. Длительные отжики при температурах 190°C и ниже длительностью 1000 ч и более не приводят к существенным изменениям размеров зерен.

Можно утверждать, что при использовании на практике титана марки ВТ1-0 в субмикроструктурированном состоянии, при температурах до 190°C (такая температура удовлетворяет условиям стерилизации медицинского инструмента при автоклавировании), микроструктура материала будет сохраняться в течение длительного времени, тем более при температурах, близких к соответствующим для живого организма (при использовании материала в качестве имплантатов в медицине и ветеринарии).

Показано, что в субмикроструктурированном технически чистом титане происходит измельчение микроструктуры тонких приповерхностных слоев до наноразмерного масштаба в условиях ударно-волнового воздействия при наносекундном лазерном облучении под слоем воды. При этом толщина модифицированного слоя составляет порядка 1 мкм.

БЛАГОДАРНОСТИ

Данное исследование в основной части, посвященной изучению термической стабильности субмикроструктурированной структуры сплава ВТ1-0, поддержано РНФ (проект № 19-12-00221) и в дополнительной части, связанной с изучением микроструктуры после наносекундного лазерного воздействия, тематической картой ИПХФ РАН № АААА-А19-119100800130-0.

Работа выполнена с использованием научного оборудования ЦКП “Технологии и Материалы НИУ “БелГУ” и ЦКП “Структурная диагностика материалов” ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН (ИК РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kolobov Y.R. // Russian Physics J. 2018. V. 61. № 4. P. 611.
<https://doi.org/10.1007/s11182-018-1440-4>
2. Колобов Ю.Р. // Российские нанотехнологии. На-
нообзоры. 2009. Т. 4. № 11–12. С. 19.
3. Andrievski R.A., Glezer A.M. // Scripta Materialia. 2001. V. 44. № 8–9. P. 1621.
[https://doi.org/10.1016/S1359-6462\(01\)00786-2](https://doi.org/10.1016/S1359-6462(01)00786-2)
4. Hoseini M., Pourian M. H., Bridier F. et al. // Materials Science and Engineering. 2012. V. 532. P. 58.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.10.062>
5. Sun F., Zuniga A., Rojas P. et al. // Metallurgical and Materials Transactions A. 2006. V. 37. P. 2069.
<https://doi.org/10.1007/BF02586127>
6. Contieria R.J., Zanollob M., Carama R. // Materials Science and Engineering A. 2010. V. 527. P. 3994.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.03.023>
7. Funk M.F. Microstructural Stability of Nanostructured Fcc Metals during Cyclic Deformation and Fatigue. KIT Scientific Publishing. 2014. 214 p.
8. Zhao P., Chen B., Kelleher J., Yuan G. et al. // Acta Materialia. 2019. V. 174. P. 29.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.05.038>
9. Бушнев Л.С., Чернова Л.В., Гирсова Н.В. // ФММ. 2001. Т. 92. № 3. С. 44.
10. Иванов М.Б., Манохин С.С., Нечаенко Д.А., Коло-
бов Ю.Р. // Изв. ВУЗов. Физика. 2011. № 7. С. 19.
11. Yang Y., Zhou K., Zhang H. et al. // J. Alloys and Com-
pounds. 2018. V. 767. P. 253.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.030>
12. Jia H., Zhao H., Hong Q. // Materials Characterization. 2016. V. 117. P. 30.
<https://doi.org/10.1016/j.matchar.2016.04.019>
13. Ionin A.A., Kudryashov S.I., Samokhin A.A. // Physics—
Uspekhi. 2017. V. 60. № 2. P. 149.
<https://doi.org/10.3367/UFNe.2016.09.037974>
14. Kudryashov S., Kolobov Yu., Ligachev A. // Photonics. 2014. V. 3. № 45. P. 14.
15. Veiko V.P., Odintsova G.V., Gazizova M.Y. et al. // Laser Physics. 2018. V. 28. № 8. P. 086002.
<https://doi.org/10.1088/1555-6611/aac05a>
16. Golosov E.V., Ionin A.A., Kolobov Y.R. et al. // J. Exper-
imental and Theoretical Physics. 2011. V. 113. № 1. P. 14.
<https://doi.org/10.1134/S1063776111050025>
17. Колобов Ю.Р., Иванов М.Б., Манохин С.С., Еруба-
ев Е. // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 2. С. 159.

18. Иванов М. Б., Колобов Ю.Р., Манохин С.С., Голосов Е.В. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. № 1. 2012. С. 43.
19. Dyakonov G.S., Mironov S., Enikeev N. et al. // Materials Science and Engineering: A. 2019. V. 742. P. 89–101. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.10.122>
20. Yang Y., Zhang H., Qiao H. // J. Alloys and Compounds. 2017. V. 722. P. 509. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.127>
21. Kolobov Yu.R., Tokmacheva-Kolobova A.Yu., Manokhin S.S. et al. // Proceedings of the Eighteenth Israeli-Russian Bi-National Workshop 17–22 February 2019. EinBokek, Israel P. 95–104. ISBN 978-965-7632-26-0
22. Kolobov Yu.R., Golosov E.V., Vershinina T.N. et al. // Applied Physics A: Materials Science and Processing. 2015. V. 119. № 1. P. 241. <https://doi.org/10.1007/s00339-014-8954-6>

Investigation of Changes in the Structure of Submicrocrystalline Titanium Brand VT1-0 under Thermal Treatment and Laser Processing with Nanosecond Pulses

S. S. Manokhin^{1,*}, A. Yu. Tokmacheva-Kolobova^{1,2}, Yu. Yu. Karlagina³, V. I. Betekhtin⁴,
A. G. Kadomtsev⁴, M. V. Narykova⁴, Yu. R. Kolobov¹

¹*Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Moscow region, 142432 Russia*

²*National University of Science and Technology “MISIS”, Moscow, 119049 Russia*

³*ITMO University, Saint Petersburg, 197101 Russia*

⁴*Ioffe Institute, Saint Petersburg, 194021 Russia*

*e-mail: manokhin@bk.ru

Abstract: Using methods of transmission electron microscopy the features of changes in the structure of samples of submicrocrystalline (SMC) commercially pure titanium brand VT1-0 after long annealing in a wide temperature range (150–700°C) and annealing duration (0.5–1008 h) and after exposure of laser pulses with nanosecond duration were investigated. It was found that the microstructure of the material under study remains stable during annealing for one hour in the temperature range of 150–400°C. Long-term (more than 1000 h) low-temperature annealing at temperatures in the range of 150–190°C does not lead to significant changes in the size of the structure elements. Exposure of nanosecond laser irradiation leads to additional grinding of the original SMC structure in the near-surface layers of the material to a depth of about 1 µm.

Keywords: titanium, microstructure, thermal stability, long-term annealing, nanosecond laser irradiation.