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)»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

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

Москва – 2021

Оглавление

Введение
Глава 1. Аналитический обзор литературы и постановка задач исследований11
1.1 Особенности формирования наноструктурированного, субмикрокристаллического и ультрамелкозернистого структурных состояний в сплавах на основе титана и никелиде титана
1.2 Изменение структуры и фазового состава исследуемых сплавов в результате механического ударно-волнового нагружения
1.3 Модификация структурно-фазового состояния сплавов на основе титана и никелида титана воздействием короткими и ультракороткими лазерными импульсами
 1.4 Влияние импульсного ударно-волнового воздействия на свойства титановых сплавов и никелида титана
1.5 Постановка задач исследований
Глава 2. Обоснование выбора материалов и методов исследования
2.1 Материалы исследования
2.2. Методы исследований
2.2.1 Методы ударно-волнового нагружения
2.2.2 Подготовка образцов для исследований41
2.2.3 Методы исследования микроструктуры и фазового состава46
2.2.4 Методы изучения механических свойств46
Глава 3. Особенности формирования рельефа и модификации физико-химических свойств поверхности титановых сплавов и никелида титана в процессе импульсного лазерного облучения
3.1 Изменение рельефа сплавов на основе титана и никелида титана при облучении в различных средах
3.1.1 Микроструктурирование поверхности сплавов на основе титана при импульсном лазерном облучении на воздухе
3.1.2 Исследование структуры поверхности титана и никелида титана после облучения импульсами наносекундной длительности в воде

3.2 Влияние лазерной обработки на физико-химические свойства поверхности металлов

Выводы	91
Список использованных источников	93
Приложение А	

Введение

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 [1]. При этом измеряемые скорости деформации по порядку величины составляют до 10⁸ 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 [2-5]. Основными преимуществами указанных материалов является их малый удельный вес, высокая прочность, биосовместимость и высокая коррозионная стойкость. Существенных успехов в повышении прочности с сохранением титана формирования пластичности удается достичь путем наноструктурированного (HC) (c размером зерен менее 0,1мкм),

субмикрокристаллического (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 [6, 7]. При этом деформирование металлов может проводиться как при обычных, так и при высоких скоростях деформации. В меньшей степени изучены закономерности и механизмы HC формирования СМК И состояний В проявляющих сложную сплавах, 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 [8-10].

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 [11-14]. 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 [15-19], нагружение с использованием разрезного стержня Гопкинсона [20-23] и лазерная обработка [24-28]. 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 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.

 Обоснованы возможные физические механизмы процесса наноструктурирования приповерхностных слоев исходного субмикрокристаллического титана в результате лазерной обработки импульсами наносекундной длительности: фазовая перекристаллизация α→∞→α 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 Ті–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, использующихся 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 №3рсо от 27.09.2021 г.).

Методология и методы исследования

В настоящей работе исследования структуры и фазового состава проводили 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

 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.

 Обоснование возможности реализации структурно-физических механизмов (фазовой перекристаллизации α→ω→α и динамической рекристаллизации) наноструктурирования приповерхностных слоев субмикрокристаллического 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), Х-я Евразийская научнопрактическая 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 «Физикохимия 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.), РНФ №19-12-00221 «Изучение кинетики образования и развития повреждаемости при длительном нагружении наноструктурных И

субмикрокристаллических металлов и сплавов с целью разработки научных основ и практических путей оценки и повышения их долговечности (эксплуатационного ресурса)» (2019 – 2021 гг.), РНФ №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 A4, содержит 49 рисунков, 5 таблиц. Список использованных источников включает 145 наименований.

Глава 1. Аналитический обзор литературы и постановка задач исследований

 1.1
 Особенности
 формирования
 наноструктурированного,

 субмикрокристаллического и ультрамелкозернистого
 структурных состояний в

 сплавах на основе титана и никелиде титана

В последние десятилетия широкое распространение в различных отраслях медицины и техники получили титан и сплавы на его основе. Основными преимуществами данных материалов являются небольшой удельный вес, высокая коррозионная стойкость, высокий уровень прочностных характеристик и хорошая биосовместимость с тканями живых организмов [29]. Одним из наиболее часто используемых сплавов является Ti-6Al-4V (ВТ6), имеющий эксплуатационные характеристики на уровне нержавеющей стали и обладающий при этом значительно меньшим удельным весом. Однако лучшей биосовместимостью обладают сплавы, не содержащие вредных и токсичных для живого организма легирующих элементов, таких как алюминий или ванадий (например, технически чистый титан марки BT1-0 (зарубежный аналог Grade 4) или сплавы системы Ti-Nb-Zr и Ti-Nb-Ta, как это было показано в работе [30]).

Известно, что формирование наноструктурированного (HC), субмикрокристаллического (CMK) и ультрамелкозернистого (УМЗ) структурных состояний является эффективным путем улучшения комплекса физико-механических свойств металлических материалов. Это связано с тем, что при уменьшении размера структурных элементов, возрастают прочностные характеристики материала. Наиболее известной моделью, описывающей зависимость предела текучести от величины размера зерна в поликристаллическом материале, является соотношение Холла-Петча:

$$\sigma_{\rm T} = \sigma_0 + k d^{-1/2},\tag{1.1}$$

где от – предел текучести материала;

 σ₀ –напряжение, необходимое для скольжения дислокаций в монокристалле;
 k – индивидуальная для каждого материала константа (коэффициент Холла-Петча);

d – размер зерна.

В данной модели увеличение предела текучести при уменьшении размера зерен связывается с торможением движения дислокаций границами зерен. Такое соотношение справедливо до размера зерен порядка нескольких десятков нанометров [31, 32]. При дальнейшем уменьшении размера зерен происходит снижение прочности металлических материалов, поскольку реализация дислокационного механизма деформации становится невозможным, и включаются другие механизмы, например, зернограничное проскальзывание.

Вопрос исследования влияния формирования СМК и НС состояний в металлах и сплавах на их параметры прочности и пластичности широко изучен в ряде многочисленных работ российских и зарубежных авторов [33-38].

Перед тем как перейти к описанию особенностей формирования HC, CMK и УМЗ состояний в рассматриваемых материалах, необходимо дать определения указанных структурных состояний.

Согласно определению, данному в межгосударственном стандарте ГОСТ ISO/TS 80004-4-2016 [39], под наноструктурированными объектами понимают объекты, имеющие внутреннюю или поверхностную структуру в нанодиапазоне (от 1 до 100 нм). Кроме того, к наноструктурированным следует относить материалы, поверхности которых были целенаправленно модифицированы или текстурированы для формирования морфологической или химической неоднородности в нанодиапазоне.

Данное определение было дополнено следующим уточнением: наличие наномасштабных элементов должно приводить к улучшению или появлению дополнительных характеристик и свойств получаемых материалов [40], и принято Госкорпорацией «Роснанотех» в 2009 году.

К субмикрокристаллическим относят материалы, средний размер элементов структуры которых не превышает одного микрометра [41].

Под ультрамелкозернистой структурой понимается структура, средний размер элементов которой лежит в диапазоне от 1 до 10 мкм [42]. Однако в современной зарубежной литературе УМЗ материалами (ultrafine grained) также называют материалы, полученные методами интенсивной пластической деформации и имеющие средний размер элементов микроструктуры менее 1 мкм. Вопрос замены обозначения данного термина рассмотрен в обзоре [7]. В настоящей диссертационной работе используется устоявшаяся классическая терминология.

Указанные выше структурные состояния чаще всего получают воздействием большой (развитой) пластической деформацией [43], различными методами интенсивной

пластической деформации (ИПД) [44], мегапластической деформацией (МПД) [45] или специальными методами механико-термической обработки [6, 7].

Авторами [6, 7] на примере технически чистого титана марки ВТ1-0 показана возможность формирования НС и СМК состояний путем сочетания поперечно-винтовой и продольной прокаток и последеформационного отжига. Полученный по данной технологии нелегированный титан ВТ1-0 демонстрирует механические свойства при испытаниях на растяжение (предел текучести, предел прочности и относительное удлинение до разрушения), сопоставимые по своим значениям с соответствующими для легированных сплавов ВТ6 и ВТ16 (сплав системы Ti-Mo-V-Al).

Аналогичные сравнительные исследования механических свойств при испытаниях на растяжение были проведены в работе [46] для образцов титана марки BT1-0 в HC (средний размер элементов структуры менее 100 нм) и CMK (средний размер структуры 200 нм) состояниях, сформированных методами интенсивной пластической деформации, включающими в себя свободное abc-прессование в сочетании с многоходовой прокаткой в ручьевых или гладких валках, и образцов сплавов BT6 и BT16. Вместе с этим, авторами [46] было показано, что наблюдаемые изменения значений предела текучести в зависимости от размера элементов структуры в исследованном интервале значений от 0,1 до 32 мкм описывается упоминавшимся выше соотношением Холла-Петча.

Влияние микроструктуры на механические свойства сплава ВТ6 в различных структурных состояниях изучено в работах [47, 48]. Для проведения сравнительного исследования были выбраны образцы в УМЗ состоянии с глобулярной структурой с размером зерен 5 – 15 мкм, в СМК состоянии со средним размером зерен/субзерен 500 нм и образцы с бимодальной структурой, состоящей из матрицы со средним размером элементов структуры 800 – 1500 нм и включений зерен α-фазы размером около 5 мкм. СМК состояние было получено методом всесторонней изотермической ковки (ВИК), бимодальная структура была сформирована путем ВИК и последующего отжига 720 °C, 3 ч. Обнаружено, что сплав с СМК структурой обладает повышенными прочностью, твердостью и сопротивлением усталости по сравнению с УМЗ состоянием, однако демонстрирует при этом более низкую ударную вязкость. В то время как оптимальной с точки практического применения оказалась бимодальная зрения структура, обеспечивающая значительно большую пластичность и ударную вязкость материала по сравнению с СМК структурой (0,15 МДж/м² против 0,08 МДж/м²).

В таблице 1.1 представлены полученные в работах [6, 46, 47] результаты.

Таблица 1.1. Механические свойства титановых сплавов при испытаниях на растяжение (σ_{0,2}– предел текучести, σ_в– предел прочности, δ – максимальное удлинение до разрушения, КЗ – крупнозернистая структура) (по данным [6, 46, 47])

Сплав, структура	$σ_{0,2} \pm 10$, ΜΠα	$\sigma_{\rm B} \pm 10$, M Π a	δ, %
BT1-0 K3 [6]	376	490	29
BT1-0 K3 [46]	240	400	23
BT1-0 HC [46]	1100	1160	6
BT1-0 CMK [6]	786	915	6,8
BT1-0 CMK [46]	700	1000	7
BT6 K3 [6]	912	961	11
BT6 K3 [46]	1010	1100	>6
BT6 CMK [47]	1178	1302	7,4
ВТ6 бимодальная структура [47]	1089	1112	19,4
BT16 K3 [6]	939	1002	9
BT16 K3 [46]	1000	1050	>10

В работе [49] установлено, что проведение после деформации изотермического отжига при температуре 450 °C в течение 1 часа образцов СМК титана ВТ1-0 (средний размер элементов структуры 130 ± 6 нм), полученного методом равноканального углового прессования (РКУП), приводит к значительному увеличению его пластичности (относительное удлинение возрастает от 7 до 13 %) при сохранении высокого уровня прочности. При этом средний размер элементов зеренно-субзеренной структуры возрастает до 191 ± 10 нм.

В сплаве ВТ6 методом РКУП удается получить структуру, в которой значение относительного удлинения до разрушения сразу после обработки составляет 11 %, при этом пределы текучести и прочности равны 1180 и 1210 МПа, соответственно [50]. Комплексная термомеханическая обработка (РКУП, экструзия, отжиг 500 °C, 2 ч) привела к изменению, как прочностных, так и пластических характеристик сплава: пределы текучести и прочности увеличились до 1320 и 1370 МПа, соответственно, при этом относительное удлинение до разрушения осталось равным 11,6 %.

Авторами работы [51] установлено, что формирование СМК структуры с размером зерен/субзерен в титане ВТ1-0 300 – 500 нм методом всесторонней ковки с последующей осадкой кручением, в сочетании с последеформационным отжигом при температуре 250 – 300 °C позволяет значительно повысить предел прочности от 380 – 400 МПа до 1400 –

1500 МПа с сохранением достаточного уровня пластичности (относительное удлинение составило 10 – 15 %).

Как было показано в статье [52], всесторонняя изотермическая ковка и последующая термомеханическая обработка (закалка с температуры 960 °С и отжиг при 480 °С) сплава ВТ6 обеспечивают повышение предела прочности до 1540 МПа и предела текучести до 1485 МПа при относительном удлинении 7 % за счет формирования глобулярной УМЗ структуры со средним размером зерен α-фазы около 2 – 3 мкм.

Помимо улучшения механических свойств при квазистатическом нагружении, обработка сплавов ВТ1-0 и ВТ6 методом РКУП приводит к повышению их предела выносливости при усталостном нагружении по сравнению с КЗ состоянием на 50 % для титана ВТ1-0 и приблизительно на 20 % для сплава ВТ6, что было продемонстрировано в работе [53]. Авторы цитируемой работы объясняют наблюдаемое повышение усталостной прочности исследуемых материалов снижением эффективности возникающих при деформации концентраторов напряжений за счет образования дисперсной структуры.

Таким образом, воздействие интенсивной пластической (мегапластической) деформацией, а также различными методами термомеханической обработки на титановые сплавы приводит к значительному уменьшению среднего размера элементов структуры и формированию HC, CMK и УМЗ состояний и, как следствие, возрастанию прочностных характеристик при сохранении достаточного уровня пластичности при квазистатических и циклических нагрузках.

Наряду с титановыми сплавами, широкое применение в медицине и технике получили сплавы с памятью формы (СПФ) на основе никелида титана. Важной особенностью данных материалов является их способность к реализации прямого и обратного мартенситных превращений при термическом и/или деформационном воздействиях, обеспечивая тем самым проявление уникальных функциональных свойств [8-13]. Поскольку функциональные свойства рассматриваемых материалов являются структурно-чувствительными, формирование различных структурных состояний позволяет эффективно их регулировать. Как было показано авторами статьи [54] на примере сплава Ti–50,7 % Ni, существует зависимость между размером элементов структуры B2-аустенита и функциональными характеристиками формовосстановления рассматриваемого сплава. Определено оптимальное значение среднего размера зерен B2-аустенита, равное 5,5 мкм со средним размером внутренней субструктуры – 90 нм, сформированное в результате отжига 600 °C, 1 ч и низкотемпературной термомеханической обработки в сочетании с последеформационным отжигом 430 °C, 10 ч, которое обеспечивает достижение

максимальной обратимой деформации эффекта памяти формы (ЭПФ) для сплавов Ti–Ni, равной 15,5 ± 0,5%.

В работе [55] подробно изучены механизмы формирования наноструктурированного состояния на примере ряда сплавов никелида титана с различным содержанием никеля, подвергнутых холодной прокатке со степенями деформации от e = 0,3 до e > 1 и последеформационному отжигу при 200 – 400 °C. Авторы цитируемой статьи отмечают, что наноструктурированное состояние в никелиде титана может быть представлено нанозеренной (H3) структурой (состоящей из зерен нанометрового размера, отделенных друг от друга высокоугловыми границами с разориентировкой более 15°), наносубзеренной (HCC) структурой (состоящей из субзерен нанометрового размера, отделенных друг от друга малоугловыми границами с разориентировкой менее 15°), а также их смесью. Различие между H3 и HCC структурами авторы устанавливали на основании анализа данных светло- и темнопольных изображений в сопоставлении с картинами микродифракции в просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ).

Показано, что при достижении степени истинной деформации e = 0,3 начинается процесс динамического возврата, в результате чего в материале происходит формирование развитой дислокационной субструктуры в аустените и мартенсите (образуются клубки дислокаций, дислокационные ячейки, а также полосы деформации), однако такая структура не является полигонизованной. Дальнейшее увеличение степени деформации до e = 0,5 - 1 инициирует процесс динамической полигонизации и приводит к формированию наносубзеренной структуры с небольшими включениями нанозерен и аморфной фазы. При деформировании при e = 0,7 начинается процесс динамической рекристаллизации и аморфизации, при котором происходит замещение наносубзеренной структуры нанозеренной и аморфной структурами. На рисунке 1.1 показана схема эволюции микроструктуры никелида титана в зависимости от степени задаваемой деформации.

Отжиг после деформации материала на степень е = 0,3, сопровождается протеканием процесса полигонизации – формированием и ростом слабо разориентированных элементов – субзерен. До 350 °C размер субзерен не превышает 100 нм, таким образом структура является наносубзеренной.

Отжиг сильнодеформированного материала (е = 1,9) в аналогичных условиях вызывает кристаллизацию аморфной фазы, и в результате формируется нанозеренная структура. При этом одновременно с кристаллизацией аморфной фазы происходит полигонизация насыщенных дислокациями областей.

Необходимость дифференциации типа наблюдаемой структуры связана с тем, что нанозеренная структура обеспечивает улучшенные статические функциональные свойства

(максимальные обратимые деформации и полное обратимое напряжение), а комбинированная нанозеренная и наносубзеренная структура обеспечивает наибольшее сопротивление усталостному нагружению.



Рисунок 1.1 – Схема эволюции микроструктуры никелида титана в зависимости от степени приложенной деформации в процессе холодной прокатки (НЗ – нанозеренная структура, НСС – наносубзеренная структура, АС – аморфная структура) [55]

Как отмечалось выше, формирование нанокристаллического состояния в сплавах с памятью формы методами термомеханической обработки, включая воздействие интенсивной пластической деформацией и последующий отжиг, обеспечивает более высокий уровень функциональных свойств по сравнению со сплавами в УМЗ и СМК состояниях [56- 64]. При этом в работах [65, 66] отмечается, что положительное влияние нанокристаллической структуры на функциональные свойства наблюдается в сплавах со средним размером зерен около 50 нм. В никелиде титана с размером зерен менее 50 нм происходит значительное уменьшение обратимой деформации [67]. В частности, уменьшение размера зерен до 12 нм в никелиде титана приводит к реализации обратного эффекта Холла-Петча [68].

В статье [69] показана возможность формирования нанокристаллической структуры в сплаве Ti – 50,61 % Ni с размером зерен около 8 нм холодной прокаткой до степени е = 1,7 и отжигом 350 °C, 5 мин. Авторы цитируемой работы отмечают, что наблюдаемая нанокристаллическая структура формируется в результате кристаллизации аморфной фазы. Кроме того, кристаллизация из аморфного состояния позволяет достичь большего измельчения зеренной структуры по сравнению с воздействием пластической деформацией. При испытаниях на растяжение образцы с нанокристаллической структурой демонстрируют значительно более высокие значения пределов текучести и прочности и одинаковый уровень пластичности по сравнению с крупнозернистыми образцами. Однако функциональные свойства рассматриваемого материала в цитируемой работе не изучались.

Исследование влияния РКУП на структуру, механические и функциональные свойства проводили в работе [70] для сплава Ti – 50,2 % Ni. Установлено, что после РКУП в сплаве формируется однородная равноосная СМК структура со средним размером зерен/субзерен около 250 нм. Пределы текучести и прочности сплава в указанном состоянии составляют 1360 и 1410 МПа, соответственно, относительное удлинение до разрушения при этом равно 23 %. При этом значение максимальной обратимой деформации достигает 9,5 %, а максимальное реактивное напряжение составляет 1120 МПа, что более чем в два раза превышает соответствующее для КЗ состояния.

Таким образом, формирование в сплавах никелида титана НК, СМК и УМЗ структуры приводит к улучшению, как механических (обеспечивает сочетание высокой прочности и пластичности), так и функциональных свойств (повышение значений обратимой деформации и реактивного напряжения), и открывает тем самым более широкие возможности для их практического применения.

1.2 Изменение структуры и фазового состава исследуемых сплавов в результате механического ударно-волнового нагружения

Исследование поведения металлических материалов в условиях ударно-волнового воздействия (УВВ) представляет интерес с теоретической и практической точек зрения. На сегодняшний день существует широкий диапазон методов ударно-волнового нагружения, реализующих воздействие мощными ударными волнами с достижением экстремально высоких температур и давлений мега- и гигабарного диапазона [1]. К данным методам относятся: воздействие химическим, ядерным и электрическим взрывом, пневматическими, пороховыми и электродинамическими пушками, концентрированным лазерным и мягким рентгеновским излучением, электронными и ионными потоками [71]. При этом вещество может переходить в состояние плазмы. С целью снижения температуры нагрева материала и достижения более высоких степеней сжатия используют многоступенчатое ударное сжатие. На рисунке 1.2 показаны значения максимальных давлений, достигаемых при различных видах УВВ.



Рисунок 1.2 – Максимальные давления, достигаемые при различных типах ударноволнового воздействия [1]

В подавляющем большинстве случаев на практике используют методы ударноволнового нагружения (за исключением лазерных ударных волн (УВ)), при которых значения генерируемых давлений существенно ниже, чем упоминавшиеся выше максимальные давления. Так в работе [72] для технически чистого титана марки BT1-0 в деформированном состоянии после прокатки и отожженном состоянии измеряли волновые профили ударного сжатия в диапазоне давлений от 1,5 до 10,7 ГПа. Установлено, что на начальном этапе нагружения наблюдается увеличение значения динамического предела текучести отожженных образцов по сравнению с деформированным состоянием, и это связывают с пониженной плотностью подвижных дислокаций. При дальнейшем распространении УВ данное различие нивелируется. Авторами статьи [73] обнаружены существенные различия в поведении титана марки ВТ1-0 в крупнозернистом состоянии (средний размер зерен 10 – 15 мкм) и СМК состоянии (средний размер элементов зеренносубзеренной структуры 300 нм), полученном методом РКУП, в условиях ударно-волнового деформирования со скоростями порядка 10⁵ – 10⁶ с⁻¹ и давлении сжатия около 2 ГПа. Установлено, что динамический предел текучести КЗ титана превышает соответствующий для СМК состояния. При этом при квазистатическом нагружении напряжение течения СМК титана существенно выше, чем крупнозернистого. На рисунке 1.3 представлена зависимость сдвиговых напряжений от скорости деформации для рассматриваемого материала.



Рисунок 1.3 – Зависимость сдвиговых напряжений от скорости деформации образцов титана ВТ1-0 в крупнозернистом и субмикрокристаллическом состояниях (по данным [73])

Наблюдаемый эффект авторы цитируемой работы [73] объясняют тем, что вносимые предварительной механико-термической обработкой дефекты структуры одновременно оказывают как упрочняющее действие, так и являются источниками зарождения и размножения дислокаций, понижая тем самым сопротивление пластическому деформированию.

В то же время, можно объяснить наблюдаемое поведение СМК титана при динамическом нагружении реализацией механизма зернограничного проскальзывания (ЗГП) [35, 74]. Так в статье [75] с участием автора диссертационной работы отмечается, что на кривой динамического деформирования СМК титана марки ВТ1-0 при динамическом нагружении методом Кольского с использованием разрезного стержня Гопкинсона короткая стадия деформационного упрочнения резко сменяется разупрочнением, чего не происходит в КЗ титане. Предполагается, что причиной проявления данной особенности является высокая склонность СМК титана к локализации пластической деформации на макромасштабном уровне, связанная с реализацией ЗГП.

В работе [76] исследована микроструктура сваренных взрывом пластин сплава Ti-6Al-4V и технически чистого титана толщиной 3 мм после динамического нагружения с использованием разрезного стержня Гопкинсона. В результате деформирования со скоростью выше 3770 с⁻¹ происходит разрушение исследуемого образца из-за формирования адиабатической полосы сдвига в технически чистом титане. В то же время в

работе [77] был сделан вывод о том, что формирование полос адиабатического сдвига в титане начинается при деформировании со скоростью не ниже 4650 с⁻¹.

В статье [78] изучена микроструктура технически чистого титана в СМК состоянии (средний размер элементов зеренно-субзеренной структуры 120 нм), полученном методом РКУП, после динамического нагружения с использованием разрезного стержня Гопкинсона. Установлено, что в структуре материала появляется большое количество 2 полос деформации толщиной около МКМ, внутри которых наблюдается нанокристаллическая структура, состоящая из смеси вытянутых и равноосных зерен размером около 40 нм. Авторы цитируемой работы [78] связывают формирование равноосных наноразмерных зерен внутри полос сдвига с протеканием процесса динамической рекристаллизации. Вместе с этим, указанные авторы отмечают, что толщина полос деформации в СМК титане существенно меньше, чем в КЗ состоянии, для которого рассматриваемое значение составляет 72 мкм. Образование полос деформации в конечном итоге приводит к разрушению материала, поскольку внутри и на краях полос происходит зарождение трещин.

Эффект измельчения исходной крупнозернистой структуры в титане наблюдали в результате взрывного ударно-волнового воздействия (УВВ) с максимальным давлением 15 ГПа в работе [19]. Обнаружено, что в образцах с исходным размером зерен 140 мкм после двукратного нагружения за счет активного двойникования происходит измельчение зерен до 2 – 5 мкм, а УВВ образцов с исходным размером зерен 25 мкм привело к формированию внутри исходных зерен субструктуры со средним размером элементов 0,5 – 1 мкм.

Помимо изменения структуры, воздействие ударных волн может инициировать протекание фазовых превращений в титане. Известно, что при давлении около 2 ГПа в титане происходит переход из гексагональной α -фазы в еще более плотную гексагональную ω -фазу [79]. Кроме того, как отмечается в статье [80], начало $\alpha \rightarrow \omega$ перехода происходит в интервале давлений 2 – 12 ГПа. При увеличении давления до 116 – 128 ГПа ω -фаза переходит в γ -фазу.

Особый интерес представляет исследование изменения структуры и функциональных свойств в результате динамического нагружения сплавов со склонностью к реализации мартенситных превращений в условиях приложения нагрузки, к которым относится никелид титана.

В работе [81] проводили исследование микроструктуры и механических свойств биметаллов Ti/Ni, полученных сваркой взрывом. По результатам электронномикроскопических исследований как в титане, так и в никеле с исходной крупнозернистой

структурой (размер зерен 30 – 40 мкм) отмечается уменьшение размеров зерен в результате взрывного нагружения. Размер зерен в никеле после деформирования составляет около 170 нм, в титане – 190 нм, соответственно. Структура обоих металлов после деформирования неоднородная, наблюдаются, как вытянутые, так и округлые зерна.

Как известно, фазовые превращения в никелиде титана происходят в результате совместного воздействия температуры и нагрузки. При динамическом нагружении температура является важной характеристикой, поскольку превращение происходит практически в адиабатических условиях. Кроме этого, во многих работах показано, что протекание фазовых превращений в сплавах никелида титана сильно зависит от скорости деформации [82-84].

Эволюция структуры и фазового состава сплава Ti – 50,4 % Ni в крупнозернистом состоянии в процессе нагружения с использованием разрезного стержня Гопкинсона со скоростями деформации 3000 с⁻¹ и 10^5 с⁻¹ в сравнении со структурой, формирующейся при квазистатическом нагружении (10^{-2} с⁻¹) подробно изучена в статье [85]. Установлено, что при квазистатическом нагружении в рассматриваемом сплаве никелида титана формируется двойниковая структура в результате образования мартенсита напряжений. Аналогичная структура формируется при динамическом нагружении со скоростью 3000 с⁻¹, однако полосы деформации в такой структуре имеют некоторую кривизну, в отличие от случая квазистатического деформирования, где наблюдаются прямые полосы. Это свидетельствует о том, что после образования мартенсита в процессе деформации происходила его дальнейшая пластическая деформация.

Аналогичное наблюдение сделано в работе [86], где наблюдали образование и распространение полос локализованной деформации в никелиде титана, как в аустенитном, так и в мартенситном состояниях при квазистатическом растяжении.

Качественно другая структура наблюдается при динамическом нагружении со скоростью 10^5 с⁻¹. При деформировании в указанных условиях образования мартенсита не происходит. Пластическая деформация аустенитной фазы осуществляется за счет движения дислокаций и образования дислокационных ячеек, как и в обычных металлах, не склонных к проявлению двойникования. Таким образом, авторы цитируемой работы [85] делают вывод о том, что существует критическая скорость деформации порядка 10^4 с⁻¹, при которой фазовый предел текучести (напряжение для начала образования мартенсита) равен пределу текучести исходной аустенитной фазы. При скорости деформации выше установленного критического значения, мартенситное превращение не происходит, и деформация исходного аустенита осуществляется за счет скольжения дислокаций.

В результате импульсного механического воздействия в никелиде титана происходят процессы зарождения и движения дислокаций, сопровождающиеся накоплением остаточных пластических деформаций, и оказывая тем самым влияние на проявление ЭПФ и сверхупругости. Авторами работы [21] исследованы особенности деформационного поведения никелида титана в условиях высокоскоростного растяжения со скоростью 10^3 с⁻¹. Присутствие в фазовом составе исследуемого сплава после старения при 500 °C в течение 1 ч при комнатной температуре B19' и R-мартенсита с различной кристаллической структурой создает предпосылки для реализации различных механизмов обратимой деформации, а скорость деформации влияет на их интенсивность и уровень напряжений, при которых они активируются. В процессе высокоскоростного растяжения сплава в аустенитном состоянии зарождение зон локализованной деформации вызывается B2 — R превращением, в мартенситном состоянии – R — B19', соответственно. Авторы делают вывод о влиянии температуры, при котором проводится динамическое нагружение, на механизм деформации материала. Выше 160 °C механизм зарождения и распространения зон локализованной деформации.

Помимо исследования особенностей динамического деформирования СПФ, важным является установление влияния данного воздействия на функциональные свойства сплавов. Целью работ [20, 21, 87] являлось исследование влияния высокоскоростного деформирования при различных температурах на величину ЭПФ и обратимой памяти формы (ОПФ) сплава никелида титана эквиатомного состава. Установлено, что при высокоскоростном растяжении величина ЭПФ ниже, чем при квазистатическом нагружении. Однако при динамическом сжатии методом Кольского с использованием разрезного стержня Гопкинсона со скоростью порядка 10^3 с⁻¹ в интервале температур от 20 до 60 °С значения ЭПФ и ОПФ выше, чем после квазистатического сжатия. Кроме того, значение ОПФ после высокоскоростного сжатия при деформировании в аустенитном всегда выше соответствующего при квазистатическом состоянии нагружении. Следовательно, динамическое деформирование может приводить к повышению характеристик функциональных свойств СПФ.

Таким образом, вопрос влияния ударно-волнового нагружения на изменение структуры, фазового состава, механических и функциональных свойств титана и никелида титана, особенно в их сравнении является актуальным. При этом следует отметить, что данный вопрос в литературе мало исследован.

1.3 Модификация структурно-фазового состояния сплавов на основе титана и никелида титана воздействием короткими и ультракороткими лазерными импульсами

Как отмечалось в разделе 1.2 настоящей диссертационной работы, одним из наиболее технологичных и эффективных способов достижения высоких давлений сжатия является обработка лазерными импульсами короткой (наносекундной) и ультракороткой (пико- и фемтосекундной) длительности.

При лазерном облучении твердых тел на воздухе на поверхности образуется плазма, которая при расширении создает давление, достаточное для образования ударной волны и ее распространения вглубь материала [88]. В режиме облучения, называемом прямой абляцией, когда образец находится в вакууме, плазма свободно расширяется, варьируя плотность мощности облучения от 10⁸ – 10⁹ до 10¹⁵ Вт/см² возможно достичь давлений сжатия от нескольких килобар до 50 Мбар. Ввиду быстрого охлаждения образующейся плазмы в процессе ее адиабатического расширения в вакууме, длительность ударноволнового воздействия приблизительно равна длительности лазерного импульса. Для усиления давлений, создаваемых ударной волной, используется режим ограниченной абляции, при котором распространение образующейся плазмы ограничивается применением на поверхности облучаемого образца прозрачного для лазерного излучения слоя, например, воды или стекла толщиной в несколько миллиметров. Данный принцип лежит в основе технологии лазерной-ударно волновой обработки (лазерной ковки, англ.: laser shock peening).

Влияние толщины водного слоя на значение максимального генерируемого давления изучали в работе [89] на примере алюминиевой мишени, которую облучали под водой наносекундным лазерным облучением с плотностью мощности излучения 3 ГВт/см². Максимальное давление сжатия было получено при использовании слоя воды толщиной 2 – 5 мм.

Fabbro и др. [88] разработана аналитическая модель, описывающая механизм воздействия лазерного облучения на материал в условиях ограниченной абляции. На первом этапе в процессе воздействия лазерным излучением генерируемое в ударной волне давление превышает соответствующее для режима прямой абляции в 4 – 10 раз. После завершения воздействия лазерного импульса и снижения давления, соответственно, происходит адиабатическое охлаждение плазмы, которое сохраняет данный уровень давления в течение периода, длительность которого приблизительно в 2 раза превышает длительность лазерного импульса. На финальном этапе адиабатическое охлаждение плазмы

продолжается, однако давление в течение этого периода оказывается недостаточным для протекания процесса пластической деформации. Также авторами цитируемой работы [88] установлено, что основным механизмом, препятствующим достижению высоких значений генерируемого давления, является пробой используемой ограничивающей среды лазерным излучением. В связи с этим, наиболее предпочтительным является использование воды в качестве ограничивающей среды.

Существует и другая модель наноструктурирования приповерхностных слоев в результате лазерного ударно-волнового нагружения. В работе [90] на основе расчетов, проведенных методами гидродинамического моделирования и молекулярной динамики, на примере золота было обнаружено, что в процессе облучения высокоэнергетическими короткими и ультракороткими лазерными импульсами под водой (в условиях, когда золото переходит в сверхкритическое состояние) в месте фокусировки лазерного пучка одновременно происходит резкий нагрев тонкого слоя воды и испарение металла, сопровождающееся образованием пузырьков пара золота, которые конденсируются в наночастицы при контакте с холодным слоем воды.

Особенностью воздействия фемтосекундными лазерными импульсами является возникновение неоднородного распределения поглощенной энергии облучения между электронной и ионной подсистемами на начальном этапе облучения [91-93]. Ввиду значительной разницы между массами электронов и ионов длительность процесса перехода энергии излучения в тепло превышает длительность импульсов. На короткое время (порядка 10^{-15} с) поглощенная энергия остается в электронной системе (T ~ 10^4 K), а решетка остается холодной (T ~ 300 K), таким образом формируется двухтемпературный слой шириной несколько десятков нанометров, который существует несколько пикосекунд. Далее энергия начинает передаваться решетке, происходит ее нагрев, и температура в системе выравнивается.

Ввиду описанных выше особенностей при облучении фемтосекундными лазерными импульсами в зависимости от плотности мощности энергии излучения возможна реализация различных механизмов абляции [94]. При низкой плотности мощности энергии излучения— откольный механизм, при ее дальнейшем увеличении — фазовый взрыв и фрагментация, а при очень высоких значениях включаются все перечисленные механизмы, в том числе и испарение. В то время как, при облучении наносекундными импульсами абляция всегда происходит по механизму испарения.

В работе [95] исследовано влияние обработки импульсами фемтосекундной длительности (плотность мощности энергии излучения ≥ 350 мДж/см², длительность импульса 100 фс, количество импульсов в одной точке 500) на структуру

приповерхностных слоев сплава BT6 (Ti–6Al–4V). Обнаружено, что указанная обработка приводит к изменению соотношения объемных долей α - и β -фаз и наноструктурированию приповерхностного слоя толщиной около 1 мкм, не влияя на структуру материала в объеме. Размер элементов зеренно-субзеренной структуры в модифицированном слое составляет 80 ± 9 нм.

Аналогичный эффект измельчения структуры в приповерхностном слое наблюдается и при обработке металлических материалов импульсами наносекундной длительности. В работе [96] обнаружено, что лазерная обработка титанового сплава TC17 (системы Ti-Al-Mo-Cr-Sn-Zr-Fe) в K3 состоянии (средний размер зерен 43 мкм) импульсами наносекундной длительности под слоем воды (диаметр пучка 2,5 мм, энергия в импульсе 7 Дж, длительность импульса 15 нс) приводит к изменению структуры приповерхностного слоя толщиной около 200 мкм. На удалении от поверхности (около 200 мкм) наблюдали развитую дислокационную структуру, состоящую из дислокационных линий и клубков дислокаций, а также двойники деформации. На расстоянии около 100 мкм от поверхности ввиду большего деформационного воздействия увеличивалась плотность дислокационных клубков, и происходило формирование дислокационных ячеек. При дальнейшем приближении к поверхности (около 50 мкм) размер дислокационных ячеек составлял 300 – 600 нм. На расстоянии около 30 мкм от поверхности дислокационные ячейки трансформировались в субзерна размером около 400 нм. В приповерхностном слое толщиной менее 30 мкм наблюдали равноосные зерна размером 200 – 600 нм. Авторы цитируемой работы [96] объясняют образование СМК структуры в приповерхностном слое протеканием процесса динамической рекристаллизации.

Лазерную обработку сплава Ti-6Al-4V под слоем воды с близкими к [96] параметрами облучения (энергия в импульсе 7,9 Дж, длительность импульса 10 нс, диаметр пучка 3 мм) проводили в работе [97]. Показано, что в результате обработки происходит измельчение крупных исходных зерен с формированием зерено-субзеренной структуры со средним размером элементов 200 – 300 нм. Однако в цитируемой работе не уточняется, на каком удалении от поверхности наблюдаются указанные изменения структуры.

В работах [28, 98] наблюдали измельчение структуры в приповерхностном слое титановых сплавов до глубины 150–650 мкм. При этом в [28] отмечается, что структура на глубине 20 – 50 мкм от поверхности становится ламеллярной: образуются двойники толщиной от 10 до 200 нм, расстояние между ними составляет 100 – 600 нм.

В работе [99] на примере сплава Ti-6Al-4V путем измерения микротвердости на поперечном срезе показано, что лазерная обработка мощными импульсами наносекундной длительности (энергия в импульсе 15 Дж) вызывает упрочнение приповерхностного слоя

толщиной 1 мм. Увеличить глубину упрочненного слоя до 1,6 мм позволяет сочетание лазерной ударно-волновой обработки и дробеструйной обработки, как это показано на примере титанового сплава Ti17 в работе [100]. В цитируемой работе наблюдали дефектную структуру, которая была представлена дислокационными образованиями (ячейки, клубки, стенки дислокаций), субзернами, а также наноразмерными зернами.

Исследование термической стабильности лазерно-индуцированной структуры в приповерхностном слое титанового сплава TC17 проведено в работе [101]. Установлено, что сформированная в результате лазерной ударно-волновой обработки CMK структура (средний размер элементов структуры 400 нм) остается стабильной до 400 °C. При достижении указанной температуры в материале начинается аномальный рост зерен. Стоит отметить, что такое же значение температуры начала рекристаллизации было получено авторами статьи [102] при исследовании термической стабильности CMK структуры (средний размер элементов 300 нм), полученной методом РКУП, в технически чистом титане марки Grade 4.

В последние годы возрастает количество работ, посвященных исследованиям структуры никелида титана после ударно-волнового нагружения лазерными импульсами Так различной длительности. В работе [103] исследована микроструктура приповерхностных слоев сплава никелида титана Ti – 50,26 % Ni после лазерного облучения импульсами наносекундной длительности со следующими параметрами: интенсивность излучения 4 ГВт/см², пиковое давление 5 ГПа и последующего отжига 360 °C, 3 ч. Сразу после лазерной обработки происходит увеличение плотности дислокаций на поверхности и ее полная аморфизация. Переход к аморфному состоянию рассматривается как предельный случай измельчения зеренной структуры. В некоторых областях наблюдаются нанокристаллы в аморфной матрице, неоднородно распределенные по объему. Доля аморфной фазы в образце при этом составляет 34 %. В приповерхностном слое на глубине 30 мкм наблюдается высокая плотность двойников деформации. На глубине 125 мкм двойников становится значительно меньше. На поверхности двойники отсутствуют ввиду экстремального измельчения структуры вплоть до аморфизации. После лазерной обработки и последующего отжига 360 °C, 3 ч происходит кристаллизация аморфной фазы. Структура становится нанокристаллической с размером зерен от 10 до 100 нм. Вместе с этим, структура является бимодальной: наряду с нанокристаллическими зернами наблюдаются вытянутые крупные зерна субмикронного размера. Двойниковая структура на глубине 30 мкм после отжига сохраняется. Авторы делают заключение, что полученная бимодальная структура позволяет обеспечить высокую прочность и

пластичность, в отличие от аморфной структуры, которая характеризуется низкой пластичностью.

Одним важных результатов, полученных работе [25]. является ИЗ В обнаружение интервала мощности наносекундного лазерного экспериментальное облучения, при котором происходит образование мартенсита в сплаве никелида титана, содержащего 50,9 % Ni. Установлено, что при облучении с мощностью 3,4 – 4,4 ГВт/см² в рассматриваемом сплаве происходит фазовое превращение аустенита в мартенсит, что соответствует интервалу давлений от 4,5 ГПа до 7,5 ГПа. Скорость деформации в указанных условиях составляет порядка $10^6 - 10^7 \text{ c}^{-1}$. При регистрации скорости движения на свободной поверхности соответствующей кривой наблюдается два плато. соответствующих мартенситному превращению и последующему пластическому течению мартенсита. Полученные данные подтверждают вывод, сделанный в более ранней работе Liao и др. [26], о том, что что образование мартенсита происходит при мощности лазерного облучения выше 4 ГВт/см². Пиковое давление при мощности излучения 12 ГВт/см² в работе Liao и др. составило 7,8 ГПа. Таким образом, полученные результаты не противоречат выводу рассмотренной выше статьи [85] о том, что деформирование со скоростями выше 10⁴ с⁻¹ приводит к активации механизма пластической деформации за счет дислокационного скольжения. Поскольку в работе Nemat-Nasser и др. [85] давление сжатия составляло всего 2 ГПа, этого было недостаточно для формирования мартенситной фазы при высоких скоростях деформации.

Однако в литературе существуют противоречивые данные по условиям формирования мартенсита при импульсном лазерном нагружении. Такой результат получен в работе [25] при наносекундном лазерном облучении рассматриваемого сплава никелида титана в воде с мощностью 3,4 – 4,4 ГВт/см². Согласно данным рентгеновской дифрактометрии, в результате лазерного воздействия не происходит фазового перехода аустенита в мартенсит. В приповерхностном слое толщиной 1 мкм наблюдается увеличение плотности дислокаций и происходит его частичная аморфизация. По оценке уменьшения интенсивности пика B2 аустенита доля аморфной фазы составляет от 25 до 54 %. Пороговое значения давления, соответствующее переходу в аморфное состояние составляет приблизительно 3,3 ГПа. По результатам оценки значения пикового давления по модели Фаббро [104] в условиях проведенной обработки давление ударной волны варьируется от 3,9 до 4,5 ГПа. В указанном интервале давлений, как следует из работы [25], должно происходить образование мартенсита, однако этого не наблюдается. При этом авторы цитируемой отмечают, что возможно увеличение давления в поставленном эксперименте приведет к образованию мартенсита, ссылаясь на статью Liao [26].

В работе [24] исследовали влияние лазерной ударно-волновой обработки импульсами фемтосекундной длительности на воздухе и под водой с плотностью мощности энергии облучения порядка $10^5 \, \Gamma B t/cm^2$ на микроструктуру сплава Ti – 50,7 % Ni. Обнаружено, что морфология формирующейся структуры сильно различается в зависимости от среды, в которой проводили облучение. Так при облучении на воздухе формируются лазерно-индуцированные периодические поверхностные структуры, в то время как при облучении в воде на поверхности исследуемого материала образуется большое количество наночастиц и нанопротрузий. Вместе с этим, авторы цитируемой работы Wang и др. [24] отмечают, что после лазерной обработки под водой поверхность материала значительно более гладкая, чем после облучения на воздухе (шероховатость поверхности после облучения под водой 0.312 ± 0.063 мкм, на воздухе -2.860 ± 0.232 мкм). На основании анализа результатов исследования структуры поверхности рассматриваемого материала методом оптической микроскопии после лазерной обработки авторы [24] делают вывод о том, что проведение ударно-волновой лазерной обработки под водой приводит к измельчению зеренной структуры. Однако в цитируемой работе не приводятся численные значения параметров структуры. В то же время в работе Huang и др. [105] показано, что обработка никелида титана фемтосекудными лазерными импульсами на воздухе не приводит к уменьшению размера зерен по сравнению с исходным КЗ состоянием.

В более поздней работе Wang и др. [106] на примере сплава Ti – 50,8 % Ni показали, что в результате лазерной ударно-волновой обработки импульсами фемтосекундной 500 длительности под тонким (около HM) слоем расплава формируется нанокристаллическая структура с размером зерен 130 ± 100 нм в приповерхностном слое толщиной около 2 мкм. В цитируемой работе [106] микроструктуру переплавленного слоя детально не исследовали. Тем не менее по приведенному в статье изображению (рисунок 1.4) можно заметить, что данный слой имеет столбчатую, ориентированную перпендикулярно поверхности структуру с шириной столбцов не более 200 нм. Также авторы [106] не поясняют природу слоя, расположенного над переплавленным, возможно это защитный слой платины, который наносят при изготовлении ламелей фокусированным ионным пучком, или слой аморфизированного никелида титана.



Рисунок 1.4 – Микроструктура поперечного среза сплава Ti – 50,8 % Ni после лазерной ударно-волновой обработки импульсами фемтосекундной длительности под водой [106]

Кроме того, при измерении микротвердости в центре кратера, образующегося на поверхности материала в результате лазерной абляции, рядом с краем кратера и на удалении от него обнаружено, что максимальная твердость наблюдается рядом с краем кратера. Данное наблюдение авторы цитируемой работы [106] объясняют генерацией более высокого давления в ударной волне и достижением более высокой степени деформации ввиду отсутствия переплавленного слоя вне зоны абляции.

Таким образом, из проведенного анализа литературных данных по исследованию влияния лазерной ударно-волновой обработки на структуру и свойства приповерхностных слоев титановых сплавов и никелида титана можно заключить, что основным наблюдаемым эффектом является измельчение зеренной структуры в приповерхностном слое, при этом толщина модифицированного слоя зависит от параметров лазерного облучения.

1.4 Влияние импульсного ударно-волнового воздействия на свойства титановых сплавов и никелида титана

Как известно, лазерная обработка импульсами короткой и ультракороткой длительности металлов и сплавов позволяет воздействовать на поверхность и тонкие приповерхностные слои материалов, вызывая изменения их структуры, и, как следствие, изменять механические, физико-химические и другие свойства. Одним из преимуществ данного способа обработки является возможность четко задавать и контролировать параметры лазерного облучения, обеспечивая тем самым целенаправленное формирование поверхностного рельефа и изменение структуры приповерхностных слоев.

В цитируемых выше работах [96-100] отмечается повышение микротвердости исследуемых титановых сплавов из-за измельчения зеренной структуры приповерхностных слоев в результате лазерного ударно-волнового воздействия.

В работе [107] исследовали микроструктуру и механические свойства сплава Ti – 50,9 % Ni после лазерной обработки импульсами наносекундной длительности с плотностью мощности энергии облучения от 3,4 до 4,4 ГВт/см². Согласно проведенной оценке, величина давления при этом варьировалась от 3,9 до 4,5 ГПа. После проведения указанной обработки наблюдается аморфизация приповерхностного слоя толщиной приблизительно 150 нм, при этом частицы фазы Ti₃Ni₄ внутри данного слоя остаются кристаллическими. При этом происходит увеличение микротвердости на 10 % по сравнению с необработанным состоянием в слое толщиной 250-300 мкм ввиду образования внутри указанного слоя развитой дислокационной субструктуры. На обработанных с двух сторон образцах в форме двойных лопаток толщиной 0,4 мм исследовали механические свойства при испытаниях на растяжение. Установлено, что значение напряжения начала прямого мартенситного превращения практически не изменяется, в то время как предел текучести мартенсита снижается на 100 МПа по сравнению с необработанными образцами. Также лазерная обработка приводит к уменьшению относительного удлинения на 12 %, при этом не выявлено четкой зависимости между пластичностью материала и плотностью мощности энергии облучения.

Помимо изменения механических свойств при испытаниях на растяжение, лазерная обработка оказывает влияние также на усталостные и трибологические свойства рассматриваемых материалов. Так, в статье [106] показано, что обработка лазерными импульсами фемтосекундной длительности повышает сопротивление трению и износу никелида титана. Значение силы и коэффициента трения после лазерной обработки ниже, чем в исходном состоянии. Многократная лазерная импульсная обработка наносекундными импульсами сплава Ti-6Al-7Nb снижает износ при трении скольжения на 44 % по сравнению с необработанным состоянием, как было показано в статье [108].

Согласно приведенным в работе [109] результатам, лазерная ударно-волновая обработка титанового сплава ТС4 приводит к увеличению предела выносливости при испытаниях на многоцикловую усталость. Положительный эффект от импульсной лазерной обработки на усталостные свойства титанового сплава Ti-6Al-4V отмечается в работах [110, 111].

Важными свойствами для медицинского применения титановых сплавов и никелида титана являются их биосовместимость с тканями живого организма и характеристики смачиваемости. В статье [112] с участием автора настоящей диссертационной работы при структурировании поверхности сплава Ti-6Al-4V наносекундным лазерным облучением по различным режимам на его поверхности были сформированы различные типы упорядоченного периодического рельефа, представляющего собой чередующиеся бороздки и впадины шириной 30 – 50 мкм, направленные параллельно направлению сканирования лазерного пучка. Каждая из полученных структур является супергидрофильной и Установлено, биосовместимой. что рельеф В виде «открытых» бороздок с периодом 30 ± 2 мкм является наиболее благоприятным для размножения мезенхимальных стволовых клеток костного мозга, поскольку обеспечивает условия для их размещения на поверхности бороздок.

Авторами статьи [113] на поверхности имплантатов из сплава Ti-6Al-4V для бедренной кости, покрытых TiNbN, с использованием импульсного наносекундного лазерного излучения была сформирована наномасштабная структура с углублениями размером 20 – 30 нм. По результатам проведенных клинических испытаний на кроликах установлено, что модифицированная лазером поверхность является биосовместимой и обеспечивает рост костной ткани. Однако данная наноструктура не усиливает фиксацию имплантата в бедренной кости. В связи с этим, авторы цитируемой работы [113] видят перспективы в подборе наилучшего поверхностного рельефа для усиления фиксации.

Наряду с улучшением биосовместимости, лазерная обработка может обеспечивать антибактериальные свойства поверхности металлов и сплавов [114]. На примере технически чистого титана марки Grade 2 в работе [115] продемонстрировано, что структурированная фемтосекундным лазерным облучением поверхность значительно снижает адгезию бактерий к поверхности и образование биопленки. Достижение супергидрофобных свойств поверхности титана за счет формирования поверхностных микро- и наноструктур в результате импульсного лазерного облучения также способствует защите материала от бактериального воздействия [116].

В зависимости от условий и режима лазерной обработки существует возможность получения поверхностей с заданными характеристиками смачиваемости, в том числе супергидрофильных и супергидрофобных [117-119].

Таким образом, за счет формирования многомасштабного поверхностного рельефа и измельчения структуры в приповерхностном слое импульсная лазерная обработка позволяет улучшать прочностные, усталостные трибологические свойства, а также

улучшать биосовместимость, обеспечивать заданные характеристики смачиваемости и антибактериальные свойства титановых сплавов и никелида титана.

1.5 Постановка задач исследований

1. Как отмечалось в обзоре, ранее (до постановки задач настоящей диссертационной работы) в статье с участием автора настоящей работы [120] было проведено исследование изменений структуры технически чистого титана при взрывном нагружении.

Одним из результатов, полученных в данной работе, является определение изменения размеров зерен исходной структуры в результате указанного воздействия. Однако в рамках этого исследования не были определены параметры формирующейся внутренней структуры, в частности, толщины элементов ламеллярной структуры в крупнозернистом состоянии. В связи с этим, в настоящей диссертационной работе одной из подзадач является проведение по готовым электронно-микроскопическим изображениям дополнительных измерений толщины наблюдаемых ламелей в титане в крупнозернистом состоянии и построение гистограммы распределения их толщины по размерам.

Задачей диссертационной работы является исследование изменения структуры и фазового состава нанокристаллического и крупнозернистого никелида титана в результате взрывного ударно-волнового воздействия и проведение сравнительного анализа с использованием полученных данных об изменении структуры технически чистого титана изменения структуры и фазового состава титана и никелида титана в субмикро- и нанокристаллическом и крупнозернистом состояниях в условиях указанного УВВ.

2. Ранее в работе [75] с участием автора настоящей диссертационной работы были исследованы изменения микроструктуры технически чистого титана в различных исходных структурных состояниях в результате динамического нагружения методом Кольского с использованием разрезного стержня Гопкинсона. В цитируемой статье не были детально изучены особенности формирующейся в результате указанного воздействия структуры титана в крупнозернистом состоянии, поэтому проведение необходимых дополнительных измерений толщины ламеллей и построение гистограммы распределения их толщины по размерам составляет одну из подзадач настоящей работы.

Задачей настоящей работы является исследование изменения структуры и фазового состава крупнозернистого никелида титана в результате динамического нагружения методом Кольского с использованием разрезного стержня Гопкинсона и проведение сравнительного анализа с использованием полученных ранее данных особенностей

изменения структурно-фазового состояния рассматриваемых материалов в крупнозернистом состоянии в условиях данного типа динамического нагружения.

3. Как отмечалось в литературном обзоре, воздействие импульсного лазерного облучения на металлы и сплавы при обработке в режиме выше порога абляции приводит к формированию на их поверхности развитого квазипериодического рельефа.

При участии автора диссертационной работы в статье [121] на примере технически чистого титана марки ВТ1-0 показана возможность формирования квазипериодической структуры, состоящей из параллельных впадин и бороздок в результате лазерного облучения импульсами фемтосекундной длительности в режиме с низкой плотностью энергии (F = 0,74 Дж/см², N = 80). Ширина бороздок составляет приблизительно d = 0,5 мкм, а период – a = 0,75 мкм, соответственно. Общий вид такой структуры показан на рисунке 1.5.



Рисунок 1.5 – Микроструктура поверхности СМК технически чистого титана марки ВТ1-0 после лазерного облучения импульсами фемтосекундной длительности. Плотность энергии излучения F=0,74 Дж/см², число импульсов N = 80 [121]

Аналогичная структура формируется после фемтосекундной лазерной обработки с плотностью энергии $F = 0,65 \text{ Дж/см}^2$ и числом импульсов в точке N = 10, как было показано с участием автора в статье [122]. В данном случае ширина бороздок составляет 15–20 мкм, и на их поверхности образуется квазипериодическая структура с шириной элементов порядка 0,5 мкм, как это показано на рисунке 1.6.



Рисунок 1.6 – Микроструктура титана марки ВТ1-0 после фемтосекундной лазерной обработки по режиму F= 0,65 Дж/см², N= 10 [122]

Однако представляет интерес выявить, оказывает ли влияние формируемая структура на механические свойства рассматриваемых образцов. Актуальность такого исследования связана с тем, что модификация структуры и свойств даже очень тонких приповерхностных слоев может оказывать существенное влияние на важные для практического использования механические свойства объемных образцов и изделий из рассматриваемого материала, не говоря уж о тонких пленках и покрытиях с СМК, НС или обычной крупнозернистой зеренной структурой. В цитируемых выше работах подобной задачи не ставилось. В связи с этим, одной из задач настоящей работы является определение возможного влияния фемтосекундной лазерной обработки на механические свойства СМК технически чистого титана марки ВТ1-0 при квазистатическом и циклическом нагружениях.

4. Стоит отметить, что в цитируемых выше работах [121, 122] облучение проводилось фемтосекундными лазерными импульсами на воздухе. В настоящее время наиболее широко распространенными являются лазерные системы с наносекундной длительностью импульсов. Для того, чтобы усилить давление, генерируемое лазерными импульсами в ударной волне, используются различные среды, ограничивающие их распространение, в частности, проводится облучение под водой.

Одной из задач настоящей работы является сравнительное исследование изменения структуры поверхности и приповерхностных слоев технически чистого титана и никелида титана при воздействии лазерными импульсами наносекундной длительности под водой.

5. Наряду с исследованием изменений структуры поверхности субмикрокристаллического титана в результате импульсного лазерного облучения представляет интерес исследование возможности и механизма дальнейшего измельчения исходной СМК структуры. В связи с этим одной из задач диссертационной работы является

анализ физических механизмов перестройки структуры приповерхностных слоев в СМК титане в результате воздействия наносекундного лазерного облучения под слоем воды, основанный на количественных оценках.

Таким образом, на основании проведенного анализа литературы и полученных ранее экспериментальных данных были сформулированы задачи настоящей диссертационной работы:

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.

 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 технически чистого титана, титанового сплава Ti-6Al-4V и исследуемого сплава никелида титана при воздействии импульсным лазерным излучением.

5. Исследовать влияние обработки ультракороткими лазерными импульсами на механические свойства технически чистого титана.

6. Выявить общие закономерности протекания структурных и фазовых прекращений в титане и никелиде титана при указанных выше видах импульсных внешних воздействий.
Глава 2. Обоснование выбора материалов и методов исследования

2.1 Материалы исследования

В качестве одного из материалов для исследований был выбран нелегированный титан марки BT1-0 (химический состав приведен в таблице 2.1).

Сплав ВТ1-0	Элементы, молярная доля, %, Ті-основа						
	Al	Fe	Si	0	С	N	Н
Требование	$\leq 0,7$	≤ 0,25	$\leq 0,1$	\leq 0,2	\leq 0,07	\leq 0,04	≤0,006
ГОСТ 19807-91							
Фактически	0,01	0,12	0,002	0,143	0,004	0,003	0,0008

Таблица 2.1 – Химический состав титана марки ВТ1-0

Субмикрокристаллическое состояние в титане было получено методами механикотермической обработки путем сочетания поперечно-винтовой и продольной прокаток и последующего отжига при температуре 350 °C в течение 3 часов для снятия макронапряжений. Подробно технология формирования СМК структуры описана в работах [6, 29]. Крупнозернистое состояние формировали путем отжига образцов в СМК состоянии при температуре 870 °C в течение 52 часов в лабораторных печах «Naberherm», как отмечается в работах [75, 120].

Как отмечалось в первой главе настоящей работы, постановка задач исследований включает сравнительное исследование закономерностей изменения структуры и фазового состава технически чистого титана, сплава титана и никелида титана. В связи с этим, вторым материалом исследований является сплав Ti – 50,7 % Ni (никелид титана), полученный вакуумно-индукционной плавкой в печи ОППФ – 3M в ООО «Промышленный центр МАТЭК-СПФ» и последующей горячей поперечно-винтовой прокаткой при температуре 850 – 900 °C с охлаждением на воздухе; деформация за один проход не превышала 15 %. Химический состав сплава приведен в таблице 2.2.

	Элементы, молярная доля, %						
Сплав	Ni	Ti	0	С	Н	N	
Ti-50,7 % Ni	50,75	49,15	0,043	0,041	0,001	0,003	

Таблица 2.2 – Химический состав сплава Ti – 50,7 % Ni

На основании проведенных ранее (до постановки задач настоящей диссертационной работы) с участием автора диссертации исследований изменений структуры технически чистого титана [120] и изучения эволюции структуры сплава никелида титана при изотермических отжигах [138] в настоящей работе подбирали режим отжига никелида титана таким образом, чтобы размер зерен никелида титана был близким к соответствующему, как для ранее исследованного технически чистого титана. В связи с этим, крупнозернистое состояние в никелиде титана формировали путем отжига образцов в исходном состоянии поставки при температуре 700 °C в течение 20 минут в муфельной печи СНОЛ-2 с последующей закалкой в воду.

Нанокристаллическое состояние в никелиде титана было получено путем отжига при 400 °C, 1 ч образцов с частично аморфизованной структурой, сформировавшейся в результате электропластической деформации прокаткой. Режимы получения указанной структуры описаны в статье [123].

Часть исследований была проведена на титановом сплаве Ti-6Al-4V (BT6) (химический состав представлен в таблице 2.3).

Таблица 2.3 – Химический состав сплава Ті-6АІ-4V (ВТ6)

Сплав ВТ6	Элементы, молярная доля, %, Ті-основа								
	Al	V	Zr	Fe	Si	0	С	N	Н
	6,46	3,84	0,02	0,083	0,010	0,166	0,005	0,003	0,003

2.2. Методы исследований

2.2.1 Методы ударно-волнового нагружения

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) по методике, описанной в [124, 125]. 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 диаметром 20 мм и толщиной 1,5 мм для усиления давления сжатия, как показано на рисунке 2.1. Полученную «слойку» 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 2.1 – 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 [120]

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 2.2.



Рисунок 2.2 – Схема метода Кольского: 1 – ударник, 2, 5 – стержни, 4 – образец, 3, 6 – тензодатчики [75]

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. Методика динамического нагружения более подробно описана в статье [75].

Лазерную обработку проводили на факультете лазерной фотоники И оптоэлектроники Университета ИТМО (г. Санкт-Петербург). Образцы титана и никелида облучали с использованием промышленного иттербиевого импульсного титана волоконного лазера «Минимаркер-2-20А4» со следующими параметрами: длина волны λ=1064 нм, длительность импульса τ ~100 нс, плотность мощности энергии излучения F=2 ГВт/см², 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 λ=1064 нм, длительностью импульса τ ~100 нс, плотностью мощности энергии излучения $F=5,7\cdot10^7$ Bt/см², частотой следования импульсов v = 1,6 кГц, скоростью сканирования v = 5 мм/с. На рисунке 2.3 показан общий вид лазерной установки.



Рисунок 2.3 – Общий вид лазерной установки «Минимаркер-2-20А4»

Тонкие пластины титана толщиной 0,2 – 0,5 мм облучали на воздухе с использованием фемтосекундного Ti:Sa лазера на установке «Авеста Проект» (рисунок 2.4)

с длиной волны $\lambda = 744$ нм, длительностью импульсов около 100 фс при плотности энергии F = 0,3 Дж/см², 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).



Рисунок 2.4 – Общий вид лазерной установки «Авеста Проект»

2.2.2 Подготовка образцов для исследований

Образцы для исследований структуры и механических свойств вырезали методом электроэрозионной резки.

Для проведения исследований микроструктуры методами оптической металлографии, растровой электронной микроскопии и рентгеноструктурного анализа, измерения микротвердости и испытаний на растяжение и усталость поверхность образцов подготавливали последовательно в два этапа: сначала проводили шлифовку, затем – полировку.

Шлифовку проводили на механической установке LaboPol-5 Struers, начиная с шлифовальной бумаги с зернистостью №100, переходя на более мягкую – от №1000 до №4000, при переходе поворачивая образец на 90°. На окончательном этапе шлифования использовали алмазную суспензию. Полирование проводили на полировальных кругах из войлока с использованием специальной пасты из оксида алюминия.

Утонение заготовок для получения тонких фольг для исследований методом просвечивающей электронной микроскопии утоняли шлифовкой до толщины 0,1 мм, после чего утоняли электролитической полировкой на установке Struers TenuPol-5 при температуре 0 °C в растворе 60 мл HClO₄ + 600 мл CH₃OH + 360 мл

CH₃(CH₂)₂CH₂OCH₂CH₂OH, либо методом ионной бомбардировки на установке PIPS II Gatan.

Микроструктуру приповерхностных слоев исследуемых материалов изучали на тонких фольгах (ламелях), которые были вырезаны сфокусированным ионным пучком (ФИП) галлия (Ga+) 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. Подробно возможности данного метода описаны в работе [126].

На примере образца никелида титана после наносекундного лазерного облучения под водой, из которого была вырезана ламель, ниже подробно описана методика их приготовления, сопровождаемая полученными в процессе оригинальными изображениями.

Образец помещали в камеру микроскопа и откачивали воздух до достижения высокого вакуума (5·10⁻³ Па и выше). Далее получали изображение поверхности образца во вторичных электронах (рисунок 2.5).



Рисунок 2.5 – Изображение поверхности образца никелида титана после наносекундного лазерного облучения под водой

После изучения поверхности выбирали локальную область для изготовления тонкой фольги. Далее в выбранном месте напыляли защитный слой платины толщиной от 3 до 5 мкм для защиты приповерхностного слоя от воздействия ионного пучка и обеспечения возможности исследовать «на просвет» тонкие подповерхностные слои, начиная непосредственно с первых атомных слоев. (рисунок 2.6).



Рисунок 2.6 – Выбранная область с нанесенным защитным слоем платины

Следующим шагом начинали травление заготовки пучком ионов галлия (рисунок 2.7).



Рисунок 2.7 – Стадия травления заготовки

Далее к полученной заготовке подводили механический манипулятор таким образом, чтобы кончик манипулятора и заготовка соприкоснулись. Затем с помощью газоинжекционной системы приваривали друг к другу иглу и заготовку (рисунок 2.8).



Рисунок 2.8 – Заготовка фольги, приваренная к кончику манипулятора

Затем с помощью фокусированного ионного пучка при ускоряющем напряжении 30кВ и токе 2,5 нА по специальным прямоугольным шаблонам отделяли заготовку под тонкую фольгу от остальной части образца (рисунок 2.9).



Рисунок 2.9 – Процесс отделения и перемещения заготовки из места изготовления фольги

Зафиксированную на игле микроманипулятора заготовку переносили на медную сетку для монтирования ПЭМ образцов поперечного сечения и приваривали с использованием газо-инжекционной системы к одному из центральных зубцов, после чего отрезали иглу микроманипулятора от заготовки с помощью ФИП (рисунок 2.10).



Рисунок 2.10 – Заготовка под фольгу, приваренная к медной сетке для монтирования ПЭМ образцов

На завершающем этапе проводили утонение заготовки до толщины менее 100 нм, покачивая образец на $\pm 1.5^{\circ}$ с контролем через электронную и ионную колонну. До толщины 1000 нм использовали ток порядка 1 нА, до толщины 500 нм – 0,3 нА, до толщины 150 нм – 0,1 нА. Постепенно уменьшали угол покачивания. После завершения стадии утонения фольгу сканировали с двух сторон при ускоряющем напряжении 5 кВ и токе порядка 0,41 нА в течение 1 минуты для удаления аморфизированного слоя. Изображение полученной фольги показано на рисунке 2.11.



Рисунок 2.11 – Полученная методом Cross Section с использованием ФИП ламель

2.2.3 Методы исследования микроструктуры и фазового состава

Для исследований микроструктуры методами световой микроскопии использовали современные оптические микроскопы Olympus GX51 и Альтами.

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, 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.

Средний размер элементов структуры определяли методом случайных секущих [127, 128] с использованием программного обеспечения «ImageScope». Секущие проводили случайным образом в горизонтальном и в вертикальном направлениях. На основании полученной выборки, содержащей не менее 100 измерений, строили гистограммы распределения элементов структуры по размерам и проводили их математическую обработку. Определяли соответствие вида полученного распределения логнормальному закону путем расчета критерия Пирсона (хи-квадрат).

Рентгеноструктурный анализ образцов никелида титана проводили на дифрактометрах Rigaku Ultima IV и ДРОН-3М с фокусировкой по Бреггу-Брентано на излучении Cu-Ka ($\lambda = 1.54178$ A°) в диапазоне углов 2 Θ 25 – 130° с шагом 0,02° и экспозицией 1 с. Обработку полученных рентгенограмм проводили с помощью программного обеспечения Crystallographica Search-Match и PDXL 2.

2.2.4 Методы изучения механических свойств

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 образцов титана в виде пластин с рабочей базой $3 \times 0,6 \times 16$ мм 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).

Таким образом, в настоящей работе был использован комплекс взаимодополняющих экспериментальных методов исследований структуры и фазового состава материалов с растровой, просвечивающей помощью световой, электронной микроскопии И рентгеновской дифрактометрии, а также современные методы подготовки образцов для исследований, позволяющие исследовать структуру поверхности И тонких приповерхностных слоев образцов.

Глава 3. Особенности формирования рельефа и модификации физикохимических свойств поверхности титановых сплавов и никелида титана в процессе импульсного лазерного облучения

3.1 Изменение рельефа сплавов на основе титана и никелида титана при облучении в различных средах

В данном разделе рассмотрены особенности формирующегося поверхностного рельефа в результате импульсного лазерного облучения в различных средах (на воздухе и в воде) на примере технически чистого титана (марки BT1-0), никелида титана и сплава Ti-6Al-4V (BT6). Анализируется влияние внешней среды на характер формирующегося рельефа в процессе облучения.

Как отмечалось в обзоре, 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 [129]. 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.

3.1.1 Микроструктурирование поверхности сплавов на основе титана при импульсном лазерном облучении на воздухе

В результате лазерного облучения импульсами наносекундной длительности на воздухе на поверхности 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. Более подробно параметры формирующейся структуры изучены с участием автора в работе [112]. На рисунке 3.1 показан общий вид такой поверхности при различных увеличениях. Преимущественно на поверхности капель присутствует оксидный слой толщиной около 300 нм, однако также встречаются капли и без оксидного слоя.



Рисунок 3.1 – Микроструктура поверхности титанового сплава ВТ6 после лазерной обработки импульсами наносекундной длительности (λ=1064 нм, τ ~100 нс, F=5,7·10⁷ Bt/cm², v = 1,6 кГц) при увеличении: x1500 (а), x6000 (б). Стрелками отмечены отдельные капли. РЭМ

Для более подробного исследования особенности внутреннего строения капель ионным пучком был сделан поперечный срез одной из них. На рисунке 3.2 показана выбранная капля и ее вид на этапе приготовления ламели.



Рисунок 3.2 – Общий вид капли (а) и заготовка для изготовления ламели на этапе изготовления (б). РЭМ

Установлено, что структура капель без оксидного слоя (рисунок 3.3) является субмикрокристаллической (средний размер элементов структуры без дифференциации на зерна и субзерна составляет 100 ± 9 нм). Фазовый состав представлен преимущественно α -и β -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 (рисунок 3.4), что говорит о том, что в процессе

кристаллизации и последующего охлаждения внутри капли происходит перераспределение химических элементов.



Рисунок 3.3 – 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



Рисунок 3.4 – Элементный состав капли без оксидного слоя на поверхности сплава ВТ6

Структура капли с оксидным слоем отличается от рассмотренной выше. Как можно видеть на рисунке 3.5, под оксидным слоем толщиной около 300 нм, преимущественно состоящим из оксинитрида титана, наблюдается крупнокристаллический слой β -титана толщиной 500 нм. Ниже данного слоя в структуре сохраняются крупные зерна α - и β -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 3.6).



Рисунок 3.5 – Микроструктура капли с оксидным слоем на поверхности сплава ВТ6. ПЭМ



Рисунок 3.6 – Элементный состав капли с оксидным слоем на поверхности сплава ВТ6

Лазерная обработка субмикрокристаллического титана импульсами фемтосекундной длительности на воздухе приводит к формированию на его поверхности многомасштабного развитого рельефа в виде неупорядоченных округлых элементов диаметром от 1 до 5 мкм, отделенными друг от друга впадинами (рисунок 3.7 а). При большем увеличении можно видеть, что данная микромасштабная структура состоит из субмикромасштабной квазипериодической структуры в виде бороздок и впадин с периодом около 300 нм (рисунок 3.7 б). Стоит отметить, что в данном случае на поверхности бороздок, как и в рассмотренном выше случае наносекундного лазерного облучения, появляются капли застывшего расплава диаметром около 200 нм.

В работе [121] с участием автора изучена зависимость характера и периода формирующейся структуры при облучении СМК титана фемтосекундными лазерными импульсами от плотности энергии лазерного излучения и количества импульсов, попадающих в одну точку.



Рисунок 3.7 – Микроструктура поверхности титана ВТ1-0 после обработки лазерными импульсами фемтосекундной длительности (λ = 744 нм, τ ~100 фс, F = 0,3 Дж/см², ν = 10 Гц) при различном увеличении: ×5000 (a), ×20000 (б)

Таким образом, лазерная обработка титанового сплава ВТ6 импульсами наносекундной длительности на воздухе приводит к формированию развитого поверхностного рельефа, состоящего из бороздок и впадин шириной около 16 и 10 мкм, соответственно, на которых образуется большое количество элементов шарообразной формы, представляющих собой застывшие капли расплава. В структуре присутствуют капли с окисдным слоем толщиной около 300 нм и без него. Внутренняя структура капель каждого типа имеет различия.

Капля без оксидного слоя имеет внутреннюю субмикрокристаллическую структуру со средним размером зерен/субзерен 100 ± 9 нм. При этом химические элементы внутри капли распределены неоднородно, в центре капли наблюдается область с повышенным содержанием алюминия, а в переходном слое между каплей и материалом-подложкой повышено содержание алюминия и кислорода.

Структура капли с оксидным слоем состоит из нескольких слоев. На поверхности находится слой оксинитрида титана толщиной около 300 нм, под ним располагается слой крупнокристаллического β-титана, остальной объем капли состоит из крупных зерен α- и βтитана размером около 2 мкм с внутренней ламеллярной структурой. Элементный состав капли практически однороден, в переходной области между каплей и материаломподложкой повышена концентрация кислорода.

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.

3.1.2 Исследование структуры поверхности титана и никелида титана после облучения импульсами наносекундной длительности в воде

Как известно, тонкий слой воды или другой жидкости над облучаемой поверхностью, или еще более эффективно – прозрачное для лазерного луча твердое 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 [88]. В связи с этим, в настоящей работе облучение титана и никелида титана лазерными импульсами наносекундной длительности проводили под тонким слоем воды толщиной 2 мм. Как отмечалось в литературном обзоре, толщина слоя воды влияет на величину давления, создаваемого в ударной волне. Выбор конкретной толщины водного слоя в настоящей работе обоснован данными статьи [89], в которой показано, что при облучении алюминиевой мишени импульсами наносекундной длительности с плотностью мощности излучения 3 ГВт/см² максимальная сила удара достигается при толщине слоя воды от 2 до 5 мм.

На рисунке 3.8 показана микроструктура поверхности титана и никелида титана после облучения импульсами наносекундной длительности под водой. Как можно видеть, на поверхности наблюдается большое количество неравномерно распределенных по площади кратеров диаметром от 10 до 30 мкм, образовавшихся в местах попадания лазерных импульсов. Площадь поверхности, покрытая кратерами, составляет около 80 %.



Рисунок 3.8 – Микроструктура поверхности после лазерной обработки импульсами наносекундной длительности под водой (λ = 1064 нм, τ ~ 100 нс, F = 2 ГВт/см², ν = 50 кГц): титана (а, б), никелида титана (в, г)

Важно отметить, что кратеры имеют однотипное внутреннее строение. Отдельный кратер на поверхности титана с большим увеличением показан на рисунке 3.9 а. Можно выделить несколько областей внутри кратера – это центр и край (валик), и область, непосредственно примыкающая к кратеру. В каждой из указанных областей микроструктура приповерхностного слоя будет различной, поскольку распределение плотности энергии лазерного импульса в месте его попадания на поверхность облучаемого материала подчиняется нормальному закону, как это описано в работах [130, 131]. Пик распределения и, соответственно, максимальная плотность энергии приходится на центр кратера, и убывает симметрично в каждом направлении при удалении от него. Схема типичного кратера и распределения плотности энергии для лазерного пучка I(r) диаметром 35 мкм показана на рисунке 3.9 б. Также на рисунке отмечена условная граница зоны упрочнения, возникающей при распространении ударной волны в процессе лазерной обработки. Согласно расчетам, проведенным в работе [132], глубина модифицированной зоны приблизительно равна значению радиуса падающего лазерного пучка. Более подробно особенности изменения структуры приповерхностных слоев после указанного воздействия рассмотрены в разделе 4.4.



Рисунок 3.9 – Кратер на поверхности титана после лазерной обработки импульсами наносекундной длительности под водой (а), схема типичного кратера и распределения плотности энергии для лазерного пучка диаметром 35 мкм (б): 1 – нижняя граница зоны максимального упрочнения при лазерной ударно-волновой обработке (верхняя граница соответствует поверхности кратера), 2 – центр кратера, 3 – валик, 4 – область вне кратера, I(r) – распределение интенсивности лазерного пучка, пунктиром обозначена ось пучка

3.2 Влияние лазерной обработки на физико-химические свойства поверхности металлов и сплавов

Как отмечалось в литературном обзоре, импульсная лазерная обработка приводит к изменению характеристик смачиваемости поверхности. Известно, что сразу после лазерной обработки поверхность металлов и сплавов является гидрофильной [133] или супергидрофильной [134]. В процессе хранения обработанных лазером образцов на открытом воздухе или, например, в полиэтиленовом пакете их поверхность загрязняется различными органическими соединениями, в результате чего происходит увеличение угла смачивания вплоть до перехода в супергидрофобное состояние [135].

С участием автора диссертационной работы было проведено исследование изменения смачиваемости поверхности СМК технически чистого титана после обработки фемтосекундным лазером [122]. Важно отметить, что между лазерной обработкой и измерением смачиваемости экспериментальных образцов прошло около двух месяцев.

Установлено, что угол смачивания необработанных лазером образцов, не подвергнутых предварительной очистке, составляет 87°, в то время как угол смачивания образцов после лазерной обработки составляет 67°. После очистки исследуемых образцов в ультразвуковой ванне в течение 15 минут угол смачивания снижается до 59° и 40°, соответственно. Последующая ионно-плазменная очистка в среде аргона в течение 15 минут привела к снижению угла смачивания необработанных лазером образцов до 18° и восстановлению супергидрофильного состояния обработанных лазером образцов (угол смачивания менее 10°). При этом ионно-плазменная очистка не приводит к изменению топографии поверхности.

Таким образом, было показано, что существует возможность восстановления супергидрофильного состояния обработанных фемтосекундным лазером образцов путем проведения ультразвуковой и ионно-плазменной очисток их поверхности в среде аргона.

В работе [136] с участием автора были исследованы характеристики смачиваемости на примере нержавеющей стали AISI430 после лазерной обработки импульсами наносекундной длительности. Обнаружено, что поверхность экспериментальных образцов сразу после облучения была гидрофильной или супергидрофильной в зависимости от плотности энергии излучения и степени перекрытия лазерных импульсов. После выдержки образцов на открытом воздухе в течение года их поверхность стала супергидрофобной. Последующая ультразвуковая очистка в воде в течение 1 ч позволила вернуть их исходное гидрофильное и супергидрофильное состояние, однако полученные значения углов смачивания после очистки оказались выше, чем в состоянии сразу после лазерной обработки.

Наряду с этим, было показано, что после низкотемпературного отжига (100 °C, 3 ч) в среде с повышенной влажностью (70 – 95%) поверхность исследуемых образцов остается гидрофильной, в то время как отжиг при нормальных условиях (влажность 40 – 50 %) приводит к формированию гидрофобного состояния.

Таким образом, на примере технически чистого титана и нержавеющей стали показано, что фемто- и наносекундная лазерные обработки влияют на смачиваемость поверхности. Сразу после обработки поверхность является гидрофильной или супергидрофильной и затем при нахождении образца на открытом воздухе переходит в гидрофобное и супергидрофобное состояние. Ультразвуковая и ионно-плазменная очистки

удаляют загрязнения с поверхности и позволяют вернуть исходные гидрофильное и супергидрофильное состояния.

Глава 4. Закономерности формирования субмикро- и нанокристаллических структур в приповерхностных слоях титановых сплавов при различных видах импульсного нагружения

4.1 Исследование структуры технически чистого титана и никелида титана в исходном состоянии и после изотермических отжигов

Исходная субмикрокристаллическая структура титана представляет собой зеренносубзеренную смесь со средним размером элементов структуры 193 ± 10 нм, как это показано в статье [137] с участием автора настоящей работы. Согласно данным [6], доля большеугловых границ, определенная по дифракции обратно рассеянных электронов, составляет около 78%. На рисунке 4.1 показан общий вид структуры СМК титана и гистограммы распределения зерен/субзерен по размерам и границ по углу разориентировки.



Рисунок 4.1 – Микроструктура технически чистого титана марки ВТ1-0 в СМК состоянии (а), гистограмма распределения зерен/субзерен по размерам (б), гистограмма распределения границ по углу разориентировки по данным [6]

После отжига образцов в СМК состоянии при 870 °С в течение 52 ч формируется крупнозернистая структура со средним размером зерен 31 ± 4 мкм (рисунок 4.2).



Рисунок 4.2 – Микроструктура технически чистого титана марки ВТ1-0 после отжига 870 °C, 52 ч [75] (а), гистограмма распределения зерен по размерам (б)

В исходном состоянии после прокатки никелид титана имеет неоднородную структуру в виде равноосных зерен B2-аустенита размером от 0,15 мкм до 4,5 мкм (рисунок 4.3). Внутри крупных зерен наблюдается развитая субструктура, состоящая из субзерен размером не более 1 мкм, границы которых декорированы наноразмерными частицами фазы Ti₃Ni₄, образовавшимися в процессе охлаждения после деформации. Вместе с этим, в структуре присутствуют глобулярные частицы фазы Ti₂Ni размером от 0,5 до 2 мкм, образовавшиеся ввиду неравновесных условий выплавки. Подробно структура никелида титана в состоянии после прокатки изучена с участием автора настоящей работы в статье [138].



Рисунок 4.3 – Микроструктура никелида титана Ті–50,7 % Ni в исходном состоянии после прокатки: светлопольное изображение (а), микродифракция, снятая с крупного зерна аустенита, ось зоны <111>_{B2}, гистограмма распределения зерен/субзерен по размерам (в)

Для проведения исследований в настоящей работе были выбраны образцы титана в нанокристаллическом и крупнозернистом состояниях.

Структура никелида титана в нанокристаллическом состоянии, сформированная в процессе образования и роста зародышей кристаллической фазы в аморфных областях материала, подробно была изучена в работе [123]. Как отмечается в данной статье, исследуемый сплав имеет аустенитную структуру с размером зерен в интервале 40–130 нм. Для уточнения полученных в статье данных автором настоящей диссертационной работы по готовым электронно-микроскопическим изображениям структуры была построена гистограмма распределения зерен по размерам и проведена статистическая обработка

полученных данных (рисунок 4.4). Установлено, что средний размер зерен аустенита составляет 56 ± 4 нм.



Рисунок 4.4 – Микроструктура никелида титана Ti–50,7 % Ni в нанокристаллическом состоянии [123] (а) и гистограмма распределения зерен по размерам (б)

В результате отжига никелида титана в состоянии поставки после горячей поперечно-винтовой прокатки при температуре 700 °C в течение 20 минут формируется крупнозернистая структура с размером зерен аустенита 26 ± 2 мкм, показанная на рисунке 4.5.



Рисунок 4.5 – Микроструктура никелида титана Ti–50,7 % Ni в состоянии после горячей поперечно-винтовой прокатки и отжига 700 °C, 20 мин. (а), гистограмма распределения зерен по размерам (б)

4.2 Сравнительное исследование изменений структуры и фазового состава никелида титана и титана после взрывного ударно-волнового нагружения

В настоящем разделе представлены результаты сравнительного исследования изменения структуры никелида титана и технически чистого титана после взрывного ударно-волнового нагружения. В процессе указанного воздействия максимальное давление, генерируемое в ударной волне, достигает около 40 ГПа, скорость деформации при этом составляет ~ 10^6 с⁻¹, происходит разогрев образца до 150 – 200 °C.

После взрывного ударно-волнового нагружения в структуре нанокристаллического никелида титана внутри исходных зерен аустенита наблюдается образование пластин толщиной 6 ± 2 нм (рисунок 4.6), которые являются кристаллами R и B19'-мартенсита, что подтверждают данные рентгеноструктурного анализа (рисунок 4.10а). Таким образом, в никелиде титана характерное для этого сплава развитие мартенситного механизма деформации позволяет достичь при взрывном нагружении существенного измельчения структуры, в том числе дальнейшего измельчения микроструктуры даже в случае исходного нанокристаллического состояния.



Рисунок 4.6 – Микроструктура нанокристаллического никелида титана Ti–50,7 % Ni после взрывного ударно-волнового нагружения: светлопольное изображение (а), темнопольное изображение (б), микродифракция, (в), гистограмма распределения ширины полос мартенсита по размерам (г)

В субмикрокристаллическом титане после взрывного УВВ не происходит изменения характера и размера элементов зеренно-субзеренной структуры. Как можно видеть на рисунке 4.7, структура титана после указанного воздействия практически не отличается от исходной. 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. На полученной электронограмме (рисунок 4.7 б), помимо рефлексов основной α-фазы, присутствуют рефлексы ω-фазы (фазы высокого давления). В статье [120] с участием автора настоящей работы частично описаны наблюдаемые изменения.





Таким образом, никелид титана и титан в 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 технически чистого титана остается практически неизменной.

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 полос составляет 64 ± 7 нм, что в 10 раз превышает соответствующее значение для никелида титана в НК состоянии, описанном выше (рисунок 4.8). Данные полосы являются R и B19'-мартенситом, что подтверждают данные

рентгеноструктурного анализа, приведенные на рисунке 4.106. 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.



Рисунок 4.8 – Микроструктура крупнозернистого никелида титана Ti–50,7 % Ni после взрывного ударно-волнового нагружения: светлопольное изображение (а), темнопольное изображение (б), микродифракция (в), гистограмма распределения ширины полос мартенсита по размерам (г)

Микроструктура крупнозернистого технически чистого титана, имеющего до деформирования размер зерен 31 ± 2 мкм, после взрывного УВВ измельчается до СМК состояния. Средний размер элементов структуры (зерен/субзерен) при этом составляет 373 ± 15 нм (рисунок 4.9 а, в). Наряду с этим, внутри крупных зерен наблюдается полосчатая структура деформационного происхождения. В результате более детального исследования структуры рассматриваемого образца, проведенного в настоящей работе, установлено, что толщина полос составляет 77 ± 6 нм (рисунок 4.9 б, г). На электронограммах, снятых с произвольной области, удается обнаружить единичные рефлексы ω -фазы (рисунки 4.9 д, е).











Рисунок 4.9 – Микроструктура крупнозернистого технически чистого титана марки ВТ1-0 после взрывного ударно-волнового нагружения: светлопольное изображение фрагментированной структуры (а) и области, содержащей полосы деформации (б), гистограммы распределения зерен/субзерен (в) и толщины деформационных полос по размерам (г), электронограммы с отмеченными рефлексами α- и ω-фаз (д, е)

Таким образом, для никелида титана и титана в крупнозернистом состоянии характерно образование полосчатой структуры внутри крупных зерен в результате УВВ. При этом толщина наблюдаемых полос возрастает с увеличением размера элементов структуры до деформирования.

Как отмечается в статье [124], в процессе ударно-волнового нагружения воздействие высокими давлением и температурой происходит в течение нескольких микросекунд. При этом такого времени оказывается достаточно для прохождения полиморфных превращений в материалах, в то время как диффузионные процессы протекают с меньшей скоростью и требуют больше времени. Это подтверждают данные рентгеноструктурного анализа образцов никелида титана.

Установлено, что в никелиде титана как в нанокристаллическом, так и в крупнозернистом состояниях в результате УВВ происходит образование R и B19'мартенсита. На рентгенограммах никелида титана в НК и КЗ состояниях после УВВ на рисунках 4.10 a, б наряду с основной B2-фазой четко определяются пики R и B19'мартенсита.



Рисунок 4.10 – Рентгенограммы никелида титана Ti–50,7 % Ni после взрывного ударно-волнового нагружения: а) – в нанокристаллическом состоянии; б) – в крупнозернистом состоянии

На рентгенограммах технически чистого титана в субмикрокристаллическом и крупнозернистом состояниях после УВВ помимо основной α-фазы обнаруживаются пики, относящиеся к ω-титану (рисунок 4.11). Как отмечалось в обзоре, согласно данным [79], фазовый переход α→ω при температуре 300 К происходит при давлении 2 – 12 ГПа в зависимости от условий нагружения. Омега-фаза остается устойчивой до давлений ~ 116 – 128 ГПа, при которых происходит переход в γ-фазу [80]. Следовательно,

при взрывном нагружении до давления 40 ГПа существуют условия для образования омегатитана. Как можно видеть, интенсивность регистрируемых линий ω-фазы относительно низкая, что говорит о том, что в образце после снятия нагрузки происходит обратное $\omega \rightarrow \alpha$ превращение, и на рентгенограммах наблюдаются пики остаточной ω-фазы.



Рисунок 4.11 – Рентгенограммы технически чистого титана марки ВТ1-0 после взрывного ударно-волнового нагружения: а) – в субмикрокристаллическом состоянии; б) – в крупнозернистом состоянии

Таким образом, взрывное ударно-волновое нагружение приводит к изменению фазового состава, как титана, так и никелида титана. В титане происходит образование ωфазы (фазы высокого давления), а в никелиде титана – R и B19'-мартенсита.

4.3 Исследование изменения структуры и фазового состава никелида титана и титана после динамического нагружения методом Кольского с использованием разрезного стержня Гопкинсона

В настоящем разделе представлены результаты исследования изменения структуры и фазового состава никелида титана и титана в крупнозернистом состоянии в результате динамического нагружения методом Кольского с использованием разрезного стержня Гопкинсона. Скорость деформации составляла около 10³ с⁻¹. В процессе нагружения максимальное давление сжатия достигало 1,3 ГПа, образец нагревался до 100 °C.

В результате проведения нагружения в никелиде титана внутри отдельных крупных зерен появляется большое количество полосчатых элементов микроструктуры, ориентированных определенных кристаллографических вдоль направлений (рисунок 4.12 а, б). В смежных зернах, имеющих большеугловые разориентировки, направление роста данных полос меняется (рисунок 4.12 в). Толщина полос составляет 9 ± 3 нм. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, наблюдаемые полосы представляют собой В19'-мартенсит (рисунок 4.13).

Таким образом, 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.

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



Рисунок 4.12 – Микроструктура никелида титана Ti-50,7 % Ni в крупнозернистом состоянии после динамического нагружения методом Кольского с использованием разрезного стержня Гопкинсона: а) – светлопольное изображение отдельного зерна и микродифракция; б) – темнопольное изображение; в) – светлопольное изображение стыка зерен; г) – гистограмма распределения толщины пластин мартенсита по размерам


Рисунок 4.13 – Рентгенограмма никелида титана Ti–50,7 % Ni в крупнозернистом состоянии после динамического нагружения методом Кольского с использованием разрезного стержня Гопкинсона

Для более детального исследования особенностей структуры приповерхностных слоев была вырезана ламель из приповерхностного слоя рассматриваемого образца в направлении, перпендикулярном поверхности. Общий вид полученной ламели представлен на рисунке 4.14 а. Как можно видеть, поверхностный слой толщиной около 250 нм имеет аморфную структуру (рисунки 4.14 в, г), а остальной материал на удалении от данного слоя имеет кристаллическую структуру, в которой наблюдаются пластины мартенситной фазы и скопления дислокаций. На электронограмме, снятой с данной области, присутствуют рефлексы B2-аустенита и B19'-мартенсита (рисунок 4.14 б).



Рисунок 4.14 – Микроструктура приповерхностного слоя никелида титана Ti – 50,7 % Ni в крупнозернистом состоянии после динамического нагружения методом Кольского с использованием разрезного стержня Гопкинсона: а) – общий вид ламели, б) – микродифракция, снятая с области на удалении от поверхности, в) – область, близкая к поверхности. Пунктирными линиями выделен аморфизованный слой, 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 4.15 а). Наряду с этим, в результате указанного воздействия в структуре появляются полосчатые элементы деформационного происхождения (рисунок 4.15 б). Толщина полос составляет 14 ± 3 нм (рисунок 4.15 г). На электронограмме, снятой с произвольной области, помимо рефлексов α -титана

присутствуют рефлексы ω-фазы титана (рисунок 4.15 в). Методом рентгеноструктурного анализа обнаружить присутствие ω-фазы в данном образце надежно не удается. На рентгенограмме регистрируются только две относительно слабые линии, относящиеся к данной фазе (рисунок 4.16).

Наблюдаемые изменения структуры сопровождаются существенным увеличением микротвердости материала (приблизительно на 75%): от 171 ± 12 до 300 ± 13 HV.



Рисунок 4.15 – Микроструктура технически чистого титана марки ВТ1-0 в крупнозернистом состоянии после динамического нагружения методом Кольского с использованием разрезного стержня Гопкинсона: а) – светлопольное изображение; б) – темнопольное изображение; в) – микродифракция с отмеченными рефлексами ω-титана; г) – гистограмма распределения толщины деформационных полос по размерам



Рисунок 4.16 – Рентгенограмма технически чистого титана марки ВТ1-0 в крупнозернистом состоянии после динамического нагружения методом Кольского с использованием разрезного стержня Гопкинсона

Таким образом, изменение структуры крупнозернистых никелида титана и титана после динамического нагружения с использованием разрезного стержня Гопкинсона демонстрируют 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 ω-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 %).

4.4 Влияние импульсного лазерного облучения на структуру приповерхностных слоев никелида титана и титана

В настоящем разделе представлены результаты исследования изменения микроструктуры приповерхностных слоев крупнозернистого никелида титана и субмикрокристаллического титана в условиях ударно-волновой импульсной лазерной обработки импульсами наносекундной длительности под слоем воды (лазерная ковка). Рассмотрены возможные механизмы наноструктурирования приповерхностных слоев титана в указанных условиях.

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 4.17 а, б). Ниже этого слоя располагается слой с ориентированной перпендикулярно поверхности в соответствии с направлением теплоотвода столбчатой структурой толщиной около 500 нм (рисунки 4.17 а, в). В объеме материала ниже этих слоев сохраняется исходная крупнозернистая структура аустенита (рисунки 4.17 а, 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 4.17 – Микроструктура приповерхностного слоя крупнозернистого никелида титана Ti–50,7 % Ni после лазерного ударно-волнового нагружения: a) – 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 <110>в2; г) – микродифракция с области 6, ось зоны <110>в2

Более детально слой со столбчатой ориентированной структурой был исследован в режиме сканирующей просвечивающей электронной микроскопии. Как можно видеть на рисунке 4.18, ширина столбчатых элементов составляет 60 – 70 нм.



Рисунок 4.18 – Микроструктура приповерхностного слоя крупнозернистого никелида титана Ti–50,7 % Ni после лазерного ударно-волнового нагружения: а) – светлопольное изображение; б) – темнопольное изображение

Было проведено исследование элементного состава рассматриваемого образца. Полученные данные доказывают образование оксидного слоя и свидетельствуют о равномерном распределении титана и никеля в выбранной области (рисунок 4.19).





Рисунок 4.19 – Элементный состав приповерхностного слоя крупнозернистого никелида титана Ti–50,7 % Ni после лазерного ударно-волнового нагружения: а) – общий вид исследуемой ламели, красным прямоугольником выделена область, на которой проведено картирование по элементам; б) – карта распределения титана; в) – карта распределения никеля; г) – карта распределения кислорода; д) – карта распределения платины

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.

Как отмечалось в разделе 4.1, в исходном СМК состоянии средний размер элементов структуры титана составляет ~190 нм. В условиях ударно-волновой импульсной лазерной обработки импульсами наносекундной длительности под слоем воды в данном материале происходит дальнейшее значительное измельчение исходной субмикрокристаллической структуры до наноструктурированного состояния (на глубину до 1 мкм, рисунок 4.20). Как можно видеть на рисунках 4.20 а, 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 субмикрокристаллической структурой. Электронограмма, снятая с данного слоя, имеет квазикольцевой вид,

наблюдается высокая плотность расположения точечных рефлексов (рисунок 4.20в), что указывает на наличие широкого спектра разориентировок между элементами микроструктуры и ее высокую дисперсность. Наряду с этим, на электронограмме удается обнаружить рефлексы, относящиеся к ω-фазе, что подтверждает факт формирования ударной волны в исследуемых условиях.

На удалении от рассматриваемого приповерхностного слоя в материале сохраняется исходная субмикрокристаллическая структура, средний размер элементов которой составляет 160 ± 10 нм (рисунки 4.20 a, б, е). Квазикольцевая электронограмма, снятая с такой области (рисунок 4.20г), имеет меньшее количество рефлексов с более низкой плотностью их расположения в сравнении с соответствующей электронограммой для приповерхностного слоя, рассмотренной выше.

Кроме того, на электронограммах СМК титана, как в исходном состоянии [139], так и после лазерного ударно-волнового воздействия, наблюдается дуговое размытие рефлексов, связанное с высокой плотностью дефектов кристаллического строения и внутренними напряжениями.





Рисунок 4.20 – Микроструктура технически 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.

Для сравнения наблюдаемых в настоящей работе особенностей структуры с соответствующими рассмотренными в литературном обзоре результатами [96-98], по звестной формуле: W=E/(τ ·S), где W – плотность мощности облучения, BT/ см², E – энергия в импульсе, Дж, τ – длительность импульса, нс, S – площадь лазерного пятна, см², рассчитаем плотность мощности облучения в исследованном случае. Для параметров облучения, использованных в настоящей работе, искомая величина W составляет 2 ГВт/см², в работе [96] – 9.5 ГВт/см², в работе [97] – 11 ГВт/см², в работе [98] – 14 ГВт/см². Как отмечалось в литературном обзоре, толщина слоя, в котором наблюдаются следы

деформирования, в титановом сплаве TC17 [96] составляет 200 мкм, при этом субзеренная структура формируется в приповерхностном слое толщиной до 30 мкм. Таким образом, размер элементов структуры уменьшается приблизительно в 100 раз: от 43 мкм до 0,4 мкм. В настоящей работе плотность энергии по сравнению с [96] ниже в 5 раз, а размер элементов структуры уменьшается примерно в 2 раза от 160 до 75 нм. При этом несмотря на более низкую плотность мощности облучения в настоящей работе удается достичь большего измельчения структуры вплоть до её наноструктурирования. Естественно предполагать, что такая возможность реализуется по причине наличия уже в исходном состоянии CMK структуры.

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

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

Предположительно, наблюдаемый эффект измельчения структуры в СМК титане возникает в результате распространения создающей высокое давление ударной волны в материале, генерируемой в процессе воздействия импульсного лазерного облучения, в перпендикулярном от поверхности направлении. В обзоре [7] отмечалось, что 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. Как отмечалось выше, α-фаза титана переходит в ω-фазу в интервале давлений от 2 до 12 ГПа, в зависимости от условий нагружения [80].

По известной формуле Фаббро [88] (4.1) рассчитаем пиковое давление, создаваемое ударной волной в исследуемых в настоящей работе условиях:

$$P = 0.01 \sqrt{\frac{\alpha}{2\alpha + 3}} \times \sqrt{Z} \times \sqrt{W} \quad , \tag{4.1}$$

где α – коэффициент, равный 0,2 при лазерном облучении под водой, Z – акустический импеданс среды, рассчитанный по формуле (2), равный в данном случае 0,31·10⁶ г·см⁻²·с⁻¹, W – плотность мощности облучения, равная 2 ГВт/см².

$$\frac{2}{Z} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} \quad , \tag{4.2}$$

где Z – акустический импеданс среды, Z_1 – акустический импеданс воды, равный 1,65·10⁵ г·см⁻²·с⁻¹, Z_2 – акустический импеданс титана, равный 2,75·10⁶ г·см⁻²·с⁻¹.

Получаем, что пиковое давление составляет P = 1,9 ГПа, что свидетельствует о возможности образования ω-фазы.

Как было установлено в работе [140] в результате моделирования высокоскоростной деформации α -титана при температуре 700 К и высоких давлениях (до 20 ГПа) методами молекулярной динамики, в указанных условиях происходит фазовый переход $\alpha \rightarrow \omega$. При этом в материале остаются остаточные включения α -фазы, которые являются зародышами для дальнейшего роста α -фазы в процессе обратного превращения $\omega \rightarrow \alpha$ при снятии нагрузки. Возможно данный механизм наноструктурирования при фазовом превращении реализуется и в исследованных в настоящей работе условиях.

Одним из возможных механизмов 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 квазиадиабатическим процессом, в котором разогрев материала происходит в результате перехода энергии работы пластической деформации в тепло, а направленный в объем металла теплооотвод 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 по аналогии с тем, как это было выполнено в работе [96].

Как правило, скорость деформации в процессе лазерной ударно-волновой обработки составляет ~ 10^7 с⁻¹ [141]. Длительность процесса распространения ударной волны при наличии ограничивающего слоя, например, воды, согласно [88], увеличивается в 2–3 раза по сравнению с прямой абляцией в отсутствии 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 [96]:

$$T - T_0 = \frac{0.9}{\rho c} \int_0^\varepsilon \sigma d\varepsilon \approx \frac{0.9}{\rho c} \times P \times \varepsilon , \qquad (4.3)$$

где Т – температура материала в процессе деформации, К, T₀ – температура окружающей среды, К, ρ – плотность материала, кг/м³, с – теплоемкость, Дж·кг/К, ε – деформация, σ – напряжение, Па, Р – давление, создаваемое ударной волной, Па. Возьмем для расчета T₀ = 298 K, ρ = 4505 кг/м³, с = 540 Дж·кг/К.

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

Согласно данным дифракции обратно рассеянных электронов [6], в исходной СМК структуре значение моды распределения границ по разориентировкам для малоугловых границ составляет 3°. По формуле (4.4) оценим время, за которое произойдет увеличение угла разориентировки субграниц от 3° до 15° (нижняя граница высокоугловой разориентировки) и, как следствие, их перехода в высокоугловые границы:

$$t = \frac{LkTf(\theta)}{4\delta D_{b0}\eta \exp(-Q_b/RT)}$$
(4.4)

где L – диаметр субзерна, м, k – постоянная Больцмана, Дж/К, δ – толщина границы зерна, м, D_{b0} –предэкспоненциальный множитель при расчете коэффициента зернограничной диффузии, η – энергия границ зерен, Q_b – энергия активации зернограничной диффузии, θ – угол разориентировки (град.), f(θ) вычисляется по формуле (4.5), полученной в [142].

$$f(\theta) = \frac{3tg\theta - 2\cos\theta}{3 - 6\sin\theta} + \frac{2}{3} - \frac{4\sqrt{3}}{9}\ln\frac{2 + \sqrt{3}}{2 - \sqrt{3}} + \frac{4\sqrt{3}}{9}\ln\frac{tg(\theta/2) - 2 - \sqrt{3}}{tg(\theta/2) - 2 + \sqrt{3}}$$
(4.5)

Возьмем для расчета L = 75 нм, k = $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К, $\eta = 1,19$ Дж/м² [96], $\delta D_{b0} = 1,1 \cdot 10^{-16}$ м³/с [143], Q_b = 82 кДж/моль [143], T = 1702 K, f ($\theta = 15^{\circ}$) = 0,38. Искомое время составляет $\approx 0,4$ нс. Увеличение угла разориентировки границ до 20° займет около 1 нс. При этом, как отмечалось выше, длительность ударно-волнового воздействия составляет ≈ 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 субмикрокристаллического 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 $\alpha \to \omega \to \alpha$ или динамической рекристаллизацией.

Глава 5. Влияние поверхностной обработки фемтосекундными лазерными импульсами на механические свойства субмикрокристаллического титана

Как отмечалось в литературном обзоре, важным с точки зрения практического применения является определение предела выносливости титановых сплавов при циклическом нагружении, поскольку в подавляющем большинстве случаев технического и медицинского применения в процессе эксплуатации материал подвергается переменным нагрузкам и разрушается вследствие накопления так называемых усталостных повреждений.

В данной главе представлены результаты исследования влияния фемтосекундной лазерной обработки на механические свойства при испытаниях на растяжение и усталость на примере субмикрокристаллического технически чистого титана, изложенные в статье [144] с участием автора. Режим лазерного облучения был выбран на основе результатов исследований особенностей формирования различных типов рельефа на поверхности исследуемого материала в зависимости от параметров обработки, таких как плотность энергии излучения и скорость сканирования [145].

Как отмечалось в разделе 2.2.4, экспериментальные образцы представляют собой пластины толщиной 0,2 и 0,5 мм. Относительно тонкие образцы для исследований были выбраны в связи с тем, что глубина модифицированного приповерхностного слоя в случае фемтосекундной лазерной обработки по аналогичному режиму не превышает 1 мкм, согласно данным [95]. Поэтому следует ожидать, что данная обработка не будет иметь эффекта для массивных образцов.

В результате лазерной обработки на поверхности материала образуется периодическая упорядоченная структура с характерным микро- и нанорельефом в виде бороздок шириной около 250 нм, направленных вдоль пластины, то есть параллельно оси растяжения при квазистатическом нагружении и оси растяжения-сжатия при циклической нагрузке (рисунок 5.1). Кроме того, на поверхности не образуется глубоких пор и трещин, которые могут являться концентраторами напряжений, ведущих к понижению прочностных характеристик материала, особенно при циклических нагрузках. 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.



Рисунок 5.1 – Микроструктура поверхности субмикрокристаллического титана ВТ1-0 после обработки лазерными импульсами фемтосекундной длительности

В настоящей работе 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 5.1 и на рисунках 5.2, 5.3 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 5.1 следует, что величины пределов текучести ($\sigma_{0.2}$) и прочности (σ_B) у образцов с лазерной обработкой и без нее практически не различаются, но условный предел выносливости (σ_{-1}) при общем количестве циклов до разрушения 10⁶ заметно выше у образцов после лазерной обработки. Можно предполагать, что увеличение пластичности замедляет распространение усталостных микротрещин.

Таблица 5.1. Результаты механических испытаний пластин субмикрокристаллического технически чистого титана на растяжение и усталость

	Растяжение			Предел выносливости
Состояние образца	- МПа	- МПа	a 0/	σ ₋₁ при 10 ⁶
	60.2, IVII Ia	$\sigma_{\rm B}$, MIIIa	ε, %	циклов, МПа
Исходный (0,2 мм)	595 ± 6	720 ± 8	2,1 ± 0,5	_
Исходный (0,5 мм)	642 ± 7	805 ± 7	6,0 ± 0,5	_
Исходный (0,6 мм)	_	_	_	385 ± 10
Обработка лазером (0,2 мм)	590 ± 7	716 ± 8	$5,5 \pm 0,5$	_
Обработка лазером (0,5 мм)	652 ± 7	802 ± 5	8,0 ± 0,5	_
Обработка лазером (0,6 мм)	_	—	_	422 ± 10



Рисунок 5.2 – Диаграмма деформации образцов субмикрокристаллического титана марки ВТ1-0 толщиной 0,2 и 0,5 мм до и после фемтосекундного лазерного облучения: 1 – 0,2 мм до облучения, 2 – 0,2 мм после облучения, 3 – 0,5 мм до облучения, 4 – 0,5 мм после облучения



Рисунок 5.3 – Диаграмма Веллера (зависимость между максимальным напряжением в цикле и числом циклов до разрушения) для образцов субмикрокристаллического титана марки ВТ1-0 толщиной 0,6 мм до (°) и после (•) фемтосекундного лазерного облучения

Таким образом, фемтосекундная лазерная обработка объемных образцов СМК титана кроме установленного, в том числе с участием автора настоящей работы, эффекта формирования супергидрофобных или супергидрофильных свойств поверхности [122], важных для улучшения биосовместимости таких материалов, не уменьшая прочностных характеристик при квазистатическом нагружении, приводит к заметному повышению пластичности и сопротивления усталости, т. е. значительно повышает надежность работы рассматриваемых материалов в реальных условиях эксплуатации. Последнее имеет существенное значение для их применения в качестве материалов как для медицинских имплантатов, длительно работающих в живом организме, так и для различных элементов конструкций в условиях одновременного воздействия циклической нагрузки и агрессивной внешней среды.

Выводы

1. На примере технически 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 формирование в приповерхностных слоях субмикрокристаллического и наноструктурированного состояний. При этом для крупнозернистого титана характерно измельчение зеренной структуры до наномасштабного уровня и образование ω-фазы (фазы высокого давления). Исходная субмикрокристаллическая структура (с размером элементов зеренно-субзеренной структуры ~ 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 претерпевающем В мартенситное превращение, В аналогичных условиях. случае исходного нанокристаллического состояния, сформированного 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 субмикрокристаллического титана ВТ1-0 в форме пластин толщиной 0,6 мм лазерным излучением фемтосекундной длительности приводит к повышению условного предела выносливости (при базе испытаний 10⁶ циклов). При испытаниях на растяжение пластин субмикрокристаллического титана ВТ1-0 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 физических анализ 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 субмикрокристаллической технически структуры 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».

1 Фортов В.Е. Мощные ударные волны и экстремальные состояния вещества // Успехи физических наук. – 2007. – Т. 177. – № 4. – С. 347-368.

2 Ильин А.А., Колачев Б.А., Полькин И.С. Титановые сплавы. Состав, структура, свойства. – М.: ВИЛС - МАТИ, 2009. – 520 с.

3 Горынин И.В., Чечулин Б.Б. Титан в машиностроении. – М.: Машиностроение, 1990. – 400 с.

4 Цвиккер У. Титан и его сплавы . – М.: Металлургия, 1979. – 512 с.

5 Sha W., Malinov S. Titanium Alloys: Modelling of Microstructure, Properties and Applications. – Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2009. – 569 p.

6 Иванов М.Б., Колобов Ю.Р., Голосов Е.В., Кузьменко И.Н., Вейнов В.П., Нечаенко Д.А., Кунгурцев Е.С. Механические свойства наноструктурного титана // Российские нанотехнологии. – 2011. – Т.6. – №5. – С. 108-114.

7 Колобов Ю. Р. Закономерности и механизмы формирования субмикро-, нано-и ультрамелкозернистых структур и механических свойств металлов и сплавов при различных обработках //Известия высших учебных заведений. Физика. – 2018. – Т. 61. – №. 4. – С. 11-24.

8 Otsuka K., Wayman C. Shape memory materials. – Cambridge: Cambridge university press, 1998. – 284 p.

9 Brailovski V., Prokoshkin S., Terriault P., Trochu F., Shape Memory Alloys: fundamentals, modeling and applications. – Montreal: ETS Publishing house, 2003. – 851 p.

10 Resnina N., Rubanik V. (ed.). Shape memory alloys: properties, technologies, opportunities. – Zurich: Trans Tech Publications, 2015. – 640 p.

11 Гюнтер. В.Э Никелид титана. Медицинский материал нового поколения. – Томск: Изд-во МИЦ, 2006. – 296 с.

12 Муслов С.А., Шеляков А.В., Андреев В.А. Сплавы с памятью формы: свойства, получение и применение в технике и медицине. – М: Мозартика, 2018. – 254 с.

13 Вольченко Д.А. Сплавы с памятью формы // Автомобильная промышленность. – 1991. – №8. – С. 30-31.

14 Razov A. I. Application of Titanium Nickelide–Based Alloys in Engineering // The Physics of Metals and Metallography.– 2004. – V.97. – P.97-126.

15 Эпштейн Г.Н. Строение металлов, деформированных взрывом. – М.: Металлургия, 1980. – 255 с.

16 Разоренов С.В., Гаркушин Г.В., Канель Г.И., Кашин О.А., Раточка И.В. Поведение никель-титановых сплавов с ЭПФ в условиях ударно-волнового нагружения // Физика твердого тела. – 2011. – Т.53. – №4. – С. 768-773.

17 Shi, S., Chen, J., Dong, X., Wang, L., Belyaev, S. P., Volkov, A. E., Morozov, N. F., & Razov, A. I. Study on shape memory effect of TiNi alloy after impact deformation // Baozha Yu Chongji/Expolosion and Shock Waves. – 2001. – V. 21(3). – P. 168-172.

18 Разоренов С.В., Гаркушин Г.В. Упрочнение металлов и сплавов при ударном сжатии // ЖТФ. – 2015. – Т. 85. – № 7. – С. 77-82.

19 Первухина О.Л. Исследование влияния ударно-волнового нагружения и термической обработки на процесс измельчения структуры в титане // Известия ВолгГТУ. – 2004. – № 6. – С. 86-88.

20 Bragov A., Galieva A., Grigorieva V., Danilov A., Konstantinov A., Lomunov A., Motorin A., Ostropiko E., Razov A. Functional properties of TiNi shape memory alloy after high strain rate loading // Materials Science Forum. – 2013. – V. 738-739. – P. 326-331.

21 Bragov A. M., Danilov A. N., Konstantinov A. Yu., Lomunov A. K., Motorin A. S., Razov A. I. Mechanical and structural aspects of high-strain-rate deformation of NiTi alloy // The Physics of Metals and Metallography. – 2015. – V. 116. – N. 4. – P. 385–392.

22 Zhou T., Wu J., Che J., Wang Y., Wang X. Dynamic shear characteristics of titanium alloy Ti-6Al-4V at large strain rates by the split Hopkinson pressure bar test // International Journal of Impact Engineering. – 2017. – V. 109. – P. 167-177.

23 Feng B., Bronkhorst C.A., Addessio F.L., Morrow B.M., Cerreta E.K., Lookman T., Lebensohn R.A., Low T. Coupled elasticity, plastic slip, and twinning in single crystal titanium loaded by split-Hopkinson pressure bar // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. – 2018. – V. 119. – P. 274-297.

24 Wang H., Pöhl F., Yan K., Decker P., Gurevich E., Ostendorf A. Effects of femtosecond laser shock peening in distilled water on the surface characterizations of NiTi shape memory alloy // Applied Surface Science. – 2019. – V. 471. – P. 869-877.

25 Wang X, Xia W., Wu X., Wei Y., Huang C. In-situ investigation of dynamic deformation in NiTi shape memory alloys under laser induced shock // Mechanics of Materials. – 2017. – V. 114. – P. 69-75.

26 Liao Y., Ye C., Lin D., Suslov S., Cheng G. Deformation induced martensite in NiTi and its shape memory effects generated by low temperature laser shock peening // Journal of Applied Physics. – 2012. – V. 112. – P. 033515.

27 Lainé S., Knowles K., Doorbar P., Cutts R., Rugg D. Microstructural characterisation of metallic shot peened and laser shock peened Ti–6Al–4V // Acta Materialia. – 2017. – V. 123. – P. 350-361.

28 Jia W., Hong Q., Zhao H., Li L., Han D. Effect of laser shock peening on the mechanical properties of a near- α titanium alloy // Materials Science and Engineering: A. – 2014. – V. 606. – P. 354-359.

29 Колобов Ю.Р. Технологии формирования структуры и свойств титановых сплавов для медицинских имплантатов с биоактивными покрытиями // Российские нанотехнологии. – 2009. – № 11–12. – С. 69-81.

30 Okazaki Y., Rao S., Ito Y., Tateishi T. Corrosion resistance, mechanical properties, corrosion fatigue strength and cytocompatibility of new Ti alloys without Al and V // Biomaterials. – 1998. – V. 19. – P.1197-1215.

31 Conrad H. Grain size dependence of the plastic deformation kinetics in Cu // Materails Science and Engineering A. – 2003. – V. 341. – P. 216-228.

32 Conrad H. Plastic deformation kinetics in nanocrystalline FCC metals based on the pileup of dislocations // Nanotechnology. – 2007. – V. 18. – N_{2} 32. – P. 325701.

33 Morris D.G. Mechanical behaviour of nanostructured materials. Uetikon-Zuerich, Switzerland: Trans Tech Publications, 1998. – 86 p.

34 Estrin Y., Kim H. S. Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology, V. 8 (Editor Nalwa H.S.), Stevenson Ranch California: American Science Publisher, 2004. – 489 p.

35 Колобов Ю.Р., Валиев Р.З., Грабовецкая Г.П. и др. Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов. – Новосибирск: Наука, 2001. – 232 с.

36 Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Академия, 2005. – 192 с.

37 Валиев Р.З. Объемные наноструктурные металлические материалы: получение, структура и свойства. – М.: Академкнига, 2007. – 397 с.

38 Андриевский Р.А., Глезер А.М. Прочность наноструктур // Успехи физических наук.– 2009.–Т. 179.– №4.– С. 337-358.

39 ΓΟCT ISO/TS 80004-4-2016.

40 Алфимов, М. В., Гохберг Л. М., Фурсов К. С. Нанотехнологии: определения и классификация // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т. 5. – № 7-8. – С. 8-16.

41 Носкова Н.И., Мулюков Р.Р. Субмикрокристаллические и нанокристаллические металлы и сплавы. – Екатеринбург: УрО РАН. – 2003. – 279 с.

42 Сверхмелкое зерно в металлах // Сборник статей под ред. Л.К. Гордиенко. Пер. с англ. В.В. Романеева и А.А. Григорьяна. – М.: Металлургия, 1973. – 384 с.

43 Рыбин В.В. Большие пластические деформации. – М.: Металлургия, 1986. – 224 с.

44 Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией. – М.: Логос. – 2000. – 272 с.

45 Глезер А.М. О природе сверхвысокой пластической (мегапластической) деформации// Известия РАН. Серия физическая. – 2007. – Т. 71. – № 12. – С. 1764-1772.

46 Шаркеев Ю.П., Ерошенко А.Ю., Данилов В.И., Толмачев А.И., Уваркин П.В., Абзаев Ю.А. Микроструктура и механические свойства наноструктурированных и ультрамелкозернистых титана и циркония, сформированных методом интенсивной пластической деформации // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2013. – Т. 56. – № 10. – С. 47-53.

47 Сафин Э.В., Малышева С.П., Галеев Р.М., Беляева Д.В. Сравнительный анализ структурных состояний и повышенных механических свойств титанового сплава ВТ6 // Materials. Technologies. Design. – 2020. – V. 2. – № 1(2). – Р. 45-50.

48 Сафин Э.В., Малышева С.П., Галеев Р.М. Оценка механических свойств титанового сплава ВТ6 с субмикрокристаллической и бимодальной субмикромикрозеренной структурами при статическом, динамическом и циклическом нагружениях // Фундаментальные проблемы современного материаловедения. – 2017. – Т. 14. – № 4. – С. 519-522.

49 Казаченок М. С., Панин А. В., Иванов Ю. Ф., Почивалов Ю. И., Валиев Р. З. Влияние термического отжига на механическое поведение технического титана ВТ1-0, имеющего субмикрокристаллическую структуру в поверхностном слое или в объеме материала // Физическая мезомеханика. – 2005. – Т. 8. – № 4. – С. 37-47.

50 Коршунов А.И., Смоляков А.А., Кравченко Т.Н., Коротченкова И.В., Каганова И.И. Механические свойства титанового сплава Ti-6Al-4V ELI после РКУП и комплексной термомеханической обработки // Физика и техника высоких давлений. – 2012. – Т. 22. – № 4. – С. 103-110.

51 Латыш В.В., Бурлаков И.А., Забельян Д.М., Алимов А.И., Петров П.А., Степанов Б.А., Чонг Б.В. Повышение прочности технического титана ВТ1-0 методом интенсивной пластической деформации // Проблемы машиностроения и надежности машин. – 2018. – № 6. – С. 54-60.

52 Зарипова Р.Г., Шундалов В.А., Шарафутдинов А.В., Ситдиков В.Д., Кандаров И.В., Латыш В.В., Зарипов Н.Г., Александров И.В. Влияние интенсивной пластической деформации и режимов обработки на структуру и механические свойства титанового сплава ВТ6 // Вестник УГАТУ. Машиностроение. – 2012. – Т. 16. – № 7. – С. 17-24.

53 Кашин О. А., Дударев Е. Ф., Колобов Ю. Р., Гирсова Н. В., Иванов М. Б. Деформационное поведение и разрушение при циклическом нагружении титановых сплавов, подвергнутых равноканальному угловому прессованию // Физическая мезомеханика. – 2004. – Т. 7. – № S2. – С. 111-114.

54 Полякова К.А., Рыклина Е.П., Прокошкин С.Д., Дубинский С.М. Зависимость функциональных характеристик термомеханически обработанного никелида титана от размера структурных элементов аустенита / // Физика металлов и металловедение. – 2016. – Т. 117. – № 8. – С. 845-855.

55 Prokoshkin, S., Dubinskiy, S., Brailovski, V. Features of a nanosubgrained structure in deformed and annealed Ti–Ni SMA: A brief review // Shape memory and superelasticity. – 2019. – V. 5. – P. 336-345.

56 Prokoshkin S., Brailovski V., Inaekyan K., Korotitskiy A., Kreitcberg A., Thermomechanical treatment of TiNi intermetallic-based shape memory alloys // Materials Science Foundations: Shape Memory Alloys: Properties, Technologies, Opportunities. – 2015. – V. 81-82. – P. 260-341.

57 Nakayama H., Tsuchiya K., Umemoto M. Crystal refinement and amorphization by cold rolling in TiNi shape memory alloys // Scripta Materialia. – 2001. – V. 44. – P. 1781-1785.

58 Khmelevskaya I.Y., Prokoshkin S.D., Dobatkin S.V., Stolyarov V.V. Structure and properties of severely deformed Ti-Ni-based shape memory alloys // Journal Physics IV. – 2003. – V. 112. – P. 819-822.

59 Brailovski V., Khmelevskaya I.Y., Prokoshkin S.D., Pushin V.G., Ryklina E.P., Valiev R.Z. Foundations of heat and thermomechanical treatments and their effect on the structure and properties of titanium nickelide-based alloys // Physics of Metals and Metallography. -2004. - V. 97. - P. 3-55.

60 Tsuchiya K., Hada Y., Koyano T., Nakajima K., Ohnuma M., Koike T., Todaka Y., Umemoto M. Production of TiNi amorphous/nanocrystalline wires with high strength and elastic modulus by severe cold drawing // Scripta Materialia. – 2009. – V. 60. – P. 749-752.

61 Zhang Y., Jiang S., Hu L., Liang, Deformation mechanism of NiTi shape memory alloy subjected to severe plastic deformation at low temperature // Materials Science and Engineering A. – 2013. – V. 559. – P. 607-614.

62 Tadayyon G., Mazinani M., Guo Y., Zebarjad S.M., Tofail S.A.M., Biggs M.J. The effect of annealing on mechanical properties and microstructural evolution of Ti-rich NiTi shape memory alloy // Materials Science and Engineering A. – 2016. – V. 662. – P. 564-577.

63 Kreitcberg A., Brailovski V., Prokoshkin S., Inaekyan K., Facchinello Y., Dubinskiy S. Microstructure and functional fatigue of nanostructured Ti-50.26 at. % Ni alloy after thermomechanical treatment with warm rolling and intermediate annealing // Materials Science and Engineering A. – 2013. – V. 562. – P. 118-127.

64 Brailovski V., Prokoshkin S., Inaekyan K., Demers V. Functional properties of nanocrystalline, submicrocrystalline and polygonized Ti-Ni alloys processed by cold rolling and post-deformation annealing // Journal of Alloys and Compounds. –2011. – V. 509. – P. 2066-2075.

65 Brailovski V., Prokoshkin S., Khmelevskaya I., Inaekyan K., Demers V., Dobatkin S., Tatyanin E. Interrelations between the properties and structure of thermomechanically treated equiatomic Ti-Ni alloy // Materials Science and Engineering A. – 2006. – V. 438. – P. 597-601.

66 Prokoshkin S., Brailovski V., Inaekyan K., Demers V., Khmelevskaya I., Dobatkin S., Tatyanin E. Structure and properties of severely cold-rolled and annealed Ti-Ni shape memory alloys // Materials Science and Engineering A. – 2008. – V. 481. – P. 114-118.

67 Brailovski V., Prokoshkin S., Khmelevskaya I., Inaekyan K., Demers V., Dobatkin S., Tatyanin E. Structure and properties of the Ti-50.0 at% Ni alloy after strain hardening and noncrystallizing thermomechanical processing // Materials Transactions. – 2006. – V. 47. – P. 795-804.

68 Prokoshkin S., Brailovski V., Inaekyan K., Demers V., Kreitcberg A. Nanostructured Ti-Ni shape memory alloys produced by thermomechanical processing // Shape Memory and Superelasticity. – 2015. – V. 1. – P. 191-203.

69 Prokoshkin S., Dubinskiy S., Korotitskiy A., Konopatsky A., Sheremetyev V., Shchetinin I., Glezer A., Brailovski V. Nanostructure features and stress-induced transformation mechanisms in extremely fine-grained titanium nickelide // Journal of Alloys and Compounds. – 2019. – V. 779. – P. 667-685.

70 Прокофьев Е. А. Структура и свойства ультрамелкозернистых сплавов Ti-Ni, полученных интенсивной пластической деформацией // Вестник УГАТУ. – 2006. – № 4. – С. 169-174.

71 Канель Г.И., Фортов В.Е., Разоренов С.В. Ударные волны в физике конденсированного состояния // Успехи физических наук. – 2007. – Т. 177. – № 8. – С. 809-831.

72 Канель Г.И., Разоренов С.В., Гаркушин Г.В., Павленко А.В., Малюгина С.Н. Изменение кинетики ударно-волнового деформирования и разрушения титана ВТ1-0 в результате отжига // Физика твердого тела. – 2016. – Т. 58. – № 6. – С. 1153-1160.

73 Разоренов С.В., Савиных А.С., Зарецкий Е.Б., Канель Г.И., Колобов Ю.Р. Влияние предварительного деформационного упрочнения на напряжение течения при ударном сжатии титана и титанового сплава // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47. – № 4. – С. 639-645.

74 Valiev, R.Z., Alexandrov, I.V., Zhu, Y.T., Lowe T. C. Paradox of strength and ductility in metals processed bysevere plastic deformation // Journal of Materials Research. – 2002. – V. 17. – P. 5-8.

75 Колобов Ю.Р., Перевезенцев В.Н., Манохин С. С., Кудымова Ю.Е., Колобова А.Ю., Брагов А. М., Константинов А.Ю. Особенности формирования структуры и развития пластической деформации при динамическом нагружении крупнозернистого и наноструктурированного титана // Композиты и наноструктуры. – 2016. – Том 8. – №1. – С. 16-29.

76 Guo Y., Chen P., Arab A., Zhou Q., Mahmood Y. High strain rate deformation of explosion-welded Ti6Al4V/pure titanium // Defence Technology. – 2020. – V. 16. – № 3. – P. 678-688.

77 Wang T, Li B, Wang Z, Li Y, Nie Z. Influence mechanism of the initial dislocation boundary on the adiabatic shear sensitivity of commercial pure titanium // Materials Science and Engineering A. -2016. - V. 676. - P. 1-9.

78 Li Z., Wang B., Zhao S., Valiev R., Vecchio K., Meyers M. Dynamic deformation and failure of ultrafine-grained titanium // Acta Materialia. – 2017. – V. 125. – P. 210-218.

79 Dewaele A., Stutzmann V., Bouchet J., Bottin F., Occelli F., Mezouar M. High pressuretemperature phase diagram and equation of state of titanium // Physical review B. -2015. $- N_{2}$ 91. - P. 134108.

80 Errandonea D., Meng Y., Somayazulu M., Häusermann D. Pressure-induced. $\alpha \rightarrow \omega$ transition in titanium metal: A systematic study of the effects of uniaxial stress// Physica B. – 2005. – V. 355. – P. 116-125.

81 Topolski K., Wiecinski P., Szulc Z., Gałka A., Garbacz H.. Progress in the characterization of explosively joined Ti/Ni bimetals // Materials and Design. – 2014. –V. 63. – P. 479-487.

82 Leo P.H., Shield T.W., Bruno O.P. Transient heat transfer effects on the pseudoelastic behavior of shape-memory wires // Acta Metallurgica et Materialia. – 1993. – V.41. – P.2477-2485.

83 Shaw J.A., Kyriakides S. Thermomechanical aspects of NiTi // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. – 1995. – V. 43. – P.1243-1281.

84 Zhang X.H., Feng P., He Y.J., Yu T.X., Sun Q.P. Experimental study on rate dependence of macroscopic domain and stress hysteresis in NiTi shape memory alloy strips// International Journal of Mechanical Sciences. – 2010. – V. 52. – P. 1660-1670.

85 Nemat-Nasser S., Choi J.-Y., Guo W.-G., Isaacs J.B. Very high strain-rate response of a NiTi shape-memory alloy // Mechanics of Materials. – 2005. – V. 37. – P. 287-298.

86 Tan G.S., Liu Y., Sittner P., Saunders M. Luders-like deformation associated with stress-induced martensitic transformation in NiTi // Scripta Materialia. – 2004. – V. 50. – P. 193-198.

87 Остропико Е.С., Разов А.И., Моторин А.С. Функциональные свойства сплава TiNi после высокоскоростного деформирования при различных температурах // Механика композиционных материалов и конструкций. – 2019. – Т. 25. – № 3. – С. 401-407.

88 Fabbro R., Fournier J., Ballard P., Devaux D., J. Virmont. Physical study of laserproduced plasma in confined geometry // Journal of Applied Physics. – 1990. – V. 68. – № 2. – P. 775–784.

89 Takata T., Enoki M., Chivavibul1 P., Matsui A., Kobayashi Yu. Effect of connement layer on laser ablation and cavitation bubble during laser shock peening // Materials Transactions. – 2016. – V. 57. – № 10. – P. 1776-1783.

90 Inogamov N.A., Khokhlov V.A., Petrov Yu.V., Zhakhovsky V.V. Hydrodynamic and molecular-dynamics modeling of laser ablation in liquid: from surface melting till bubble formation // Optical and Quantum Electronics. – 2020. – V. 52. – P. 63.

91 Вейко В.П., Либенсон М.Н., Червяков Г.Г., Яковлев Е.Б. Взаимодействие лазерного излучения с веществом. Силовая оптика. – М.: Физматлит, 2008. – 312 с.

92 Li Q., Lao H., Lin J., Chen Y., Chen X. Study of femtosecond ablation on aluminum film with 3D two-temperature model and experimental verifications// Applied Physics A. – 2011. – V. 105. – P. 125-129.

93 Jiang L., Tsai H. Modeling of ultrashort laser pulse-train processing of metal thin films// International Journal of Heat and Mass Transfer. – 2007. – V. 50. – P. 3461-3470.

94 Sugioka K., Meunier M., Pique A. Laser precision microfabrication. – Springer, 2010. – 353 p.

95 Kolobov Yu.R., Golosov E.V., Vershinina T.N., Zhidkov M.V., Ionin A.A., Kudryashov S.I., Makarov S.V., Seleznev L.V., Sinitsyn D.V., Ligachev A.E. Structural transformation and residual stresses in surface layers of α + β titanium alloys nanotextured by femtosecond laser pulses // Applied Physics A. – 2015. – V. 119. – No1. – P. 241-247.

96 Yang Y., Zhang H., Qiao H. Microstructure characteristics and formation mechanism of TC17 titanium alloy induced by laser shock processing // Journal of Alloys and Compounds. – 2017. – V. 722. – P. 509-516.

97 Ren X.D., Zhou W.F., Liu F.F., Ren Y.Y., Yuan S.Q, Ren N.F., Xu S.D., Yang T. Microstructure evolution and grain refinement of Ti-6Al-4V alloy by laser shock processing // Applied Surface Science. – 2016. – V. 363. – P. 44-49.

98 Lu J.Z., Wu L.J., Sun G.F. Microstructural response and grain refinement mechanism of commercially pure titanium subjected to multiple laser shock peening impacts // Acta Materialia. – 2017. – V. 127. – P. 252-266.

99 Zhang X.C., Zhang Y.K., Lu J.Z. Xuan F.Z., Wang Z.D., Tu S.T. Improvement of fatigue life of Ti–6Al–4V alloy by laser shock peening // Materials Science and Engineering A. – 2010. – V. 527. – P. 3411-3415.

100 Wu J., Zou S., Zhang Y., Gong S., Sun G., Ni Z., Cao Z, Che Z., Feng A. Microstructures and mechanical properties of β forging Ti17 alloy under combined laser shock processing and shot peening // Surface and Coatings Technology. – 2017. – V. 328. – P. 283-291.

101 Yang Y., Zhou K., Zhang H., Hu H., Qiao H. Thermal stability of microstructures induced by laser shock peening in TC17 titanium alloy// Journal of Alloys and Compounds. – 2018. – V. 767. – P. 253-258

102 Dyakonov G., Mironov S., Enikeev N., Semenova I., Valiev R., Semiatin S. Annealing behavior of severely-deformed titanium Grade 4// Materials Science and Engineering A. – 2018. – V. 742. – P. 89-101.

103 Ye C., Suslov S., Fei X., Cheng G. J.. Bimodal nanocrystallization of NiTi shape memory alloy by laser shock peening and post-deformation annealing // Acta Materialia. – 2011. – V. 59. –P. 7219-7227.

104 Berthe L., Fabbro R., Peyre P., Tollier L., Bartnicki E. Shock waves from a waterconfined laser-generated plasma // Journal of Applied Physics. – 1997. – V. 82. – P. 2826-2832.

105 Huang H., Zheng H.Y., Lim G.C. Femtosecond laser machining characteristics of Nitinol // Applied Surface Science. – 2004. – V. 228. – P. 201-206.

106 Wang H., Kalchev Y., Wang H., Yan K., Gurevich E., Ostendorf A. Surface modification of NiTi alloy by ultrashort pulsed laser shock peening // Surface and Coatings Technology. – 2020. – V. 394. – P. 125899. 101

107 Wang X., Xia W., Wu X., Wei Y., Huang C. Microstructure and mechanical properties of an austenite NiTi shape memory alloy treated with laser induced shock // Materials Science and Engineering A. – 2013. – V. 578. – P. 1–5.

108 Shen X., Shukla P., Nath S., Lawrence J. Improvement in mechanical properties of titanium alloy (Ti-6Al-7Nb) subject to multiple laser shock peening // Surface and Coatings Technology. – 2017. – V. 327. – P. 101-109.

109 Nie X., He W., Cao Z., Song J., Li X., Pang Z., Yan X. Experimental study and fatigue life prediction on high cycle fatigue performance of laser-peened TC4 titanium alloy // Materials Science and Engineering A. – 2021. – V. 822. – P. 141658.

110 Zhang H., Cai Z., Chi J., Sun R., Che Z., Zhang H., Guo W. Fatigue crack growth in residual stress fields of laser shock peened Ti6Al4V titanium alloy // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – V. 887. – P. 161427.

111 Luo X., Dang N., Wang X. The effect of laser shock peening, shot peening and their combination on the microstructure and fatigue properties of Ti-6Al-4V titanium alloy // International Journal of Fatigue. – 2021. – V. 153. – P. 106465.

112 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.

113 Wedemeyer C., Jablonski H., Mumdzic-Zverotic A., Fietzek H., Mertens T., Hilken G., Krüger C., Wissmann A., Heep H., Schlepper R., Kauther M.D. Laser-induced nanostructures on titanium surfaces ensure osseointegration of implants in rabbit femora // Materialia. – 2019. – V. 6. – P. 100266.

114 Jaggessar A., Shahali H., Mathew A., Yarlagadda P. Bio-mimicking nano and microstructured surface fabrication for antibacterial properties in medical implants // Journal of Nanobiotechnology. – 2017. – V. 15. – P. 64.

115 Cunha A., Elie A.-M., Plawinski L., Serro A.P., Botelho Do Rego A.M., Almeida A., Urdaci M.C., Durrieu M.-C., Vilar R. Femtosecond laser surface texturing of titanium as a method to reduce the adhesion of Staphylococcus aureus and biofilm formation // Applied Surface Science. – 2016. – V. 360. – P. 485-489.

116 Truong V.K., Webb H.K., Fadeeva E., Chichkov B.N., Wu A.H.F., Lamb R., Wang J.Y., Crawford R.J., Ivanova E.P. Air-directed attachment of coccoid bacteria to the surface of superhydrophobic lotus-like titanium // Biofouling. – 2012. – V. 28. – P. 539-550.

117 Hua L., Zhangb L., Wang D., Linb X., Chenc Y. Fabrication of biomimetic superhydrophobic surface based on nanosecond laser-treated titanium alloy surface and organic polysilazane composite coating // Colloids and Surfaces A. – 2018. – V. 555. – P. 515-524.

118 Boinovich L., Domantovskiy A., Emelyanenko A., Pashinin A., Ionin A., Kudryashov S., Saltuganov P. Femtosecond laser treatment for the design of electro-insulating superhydrophobic coatings with enhanced wear resistance on glass // ACS applied materials & interfaces. -2014. - V. 6. - N $_{2}$ 3. - P. 2080-2085.

119 Lua J., Huang T., Liua Z., Zhang X., Xiao R. Long-term wettability of titanium surfaces by combined femtosecond laser micro/nano structuring and chemical treatments // Applied Surface Science. – 2018. – V. 459. – P. 257-262.

120 Колобов Ю.Р., Манохин С.С., Колобова А.Ю., Кудымова Ю.Е., Бетехтин В.И., Голышев А.А., Молодец А.М., Андриевский Р.А. Фрагментация зерен и изменения фазового состава крупно- и нанокристаллического титана в результате ступенчатого ударно-волнового воздействия // Письма ЖТФ. – 2016. – Т. 42. – № 18. – С. 63-71.

121 Кудряшов С.И., Голосова О.А., Колобова А.Ю., Колобов Ю.Р., Голосов Е.В Сравнительное исследование особенностей наноструктурирования поверхностного рельефа α – и β- титановых сплавов при импульсном фемтосекундном лазерном облучении // Композиты и наноструктуры. – 2014. –Т. 6. – № 3. – С. 148-157.

122 Kolobov Yu.R., Smolyakova M.Yu., Kolobova A.Yu., Ionin A.A., Kudryashov S.I., Makarov S.V., Saltuganov P.N., Zayarny D.A., Ligachev A.E. Superhydrophylic Textures Fabricated by Femtosecond Laser Pulses on Submicro- and Nano-crystalline Titanium Surfaces // Laser Physics Letters. – 2014. – V. 11. – \mathbb{N} 12. – P. 125602.

123 Прокошкин С.Д., Столяров В.В. Коротицкий А.В. и др. Исследование влияния параметров электроимпульсного воздействия при деформации на структуру и функциональные свойства сплава Ті-Ni с памятью формы // ФММ. – 2009. – Т. 108. – № 6.– С. 649-656.

124 Молодец А.М., Голышев А.А., Шульга Ю.М. Полиморфные превращения наноструктурированного анатаза (TiO₂) при воздействии высоких давлений ударного сжатия // ЖТФ. – 2013. – Т. 83. – № 7. – С. 100-105.

125 Молодец А.М., Лобач А.С., Жуков А.Н., Шульга Ю.М., Фортов В.Е. Устойчивость кристаллической структуры и молекул гидрофуллерена С₆₀H₃₆ при воздействии сильных ударных волн // Доклады академии наук. – 2008. – Т. 423. – № 2. – С. 181-184.

126 Mackenzie R., Smith G. Focused ion beam technology: a bibliography //Nanotechnology. $-1990. - V. 1. - N_{\odot} 2. - P. 163.$

127 Салтыков С.А. Стереометрическая металлография. –М.: Металлургия, 1986, 270 с.

128 Степнов М.Н. Статистические методы обработки результатов механических испытаний. Справочник. – М.: Машиностроение, 1985, 399 с.

129 Агеев Э.И., Вейко В.П., Кудряшов С.И., Петров А.А., Самохвалов А.А. Контактная и бесконтактная ультразвуковая диагностика ударных волн при одноимпульсной фемтосекундной лазерной абляции поверхности титана // Письма в ЖЭТФ. – Т. 102. – № 10. – С. 785-789.

130 Shepelev V., Inogamov, N., Danilov P., Kudryashov S., Kuchmizhak A., Vitrik O. Ultrashort pulse action onto thin film on substrate: Qualitative model of shock propagation in substrate explaining phenomenon of fast growth of a hole with increase of absorbed energy // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. –1147. – P. 012065.

131 Ашитков С.И., Иногамов Н.А., Жаховский В.В., Эмиров Ю.Н., Агранат М.Б., Олейник И.И., Анисимов С.И., Фортов В.Е. Образование нанополостей в поверхностном слое алюминиевой мишени при воздействии фемтосекундных лазерных импульсов // Письма в ЖЭТФ. – 2012. – Т. 9. – № 4. – С. 192-197.

132 Shepelev V., Inogamov, N., Fortova S. The role of geometry in the generation of a shock wave by a femtosecond laser pulse // Journal of Physics: Conference Series. -2021. - V. - 1787. - P. 012023.

133 Ngo C., Chun, D. Fast wettability transition from hydrophilic to superhydrophobic laser-textured stainless steel surfaces under low-temperature annealing // Applied Surface Science. - 2017. - V. 409. - P. 232-240.

134 Krylach I.V., Kudryashov S.I., Olekhnovich R.O., Moskvin M.K., Uspenskaya M.V. Tuning water wetting angle of a steel surface via nanosecond laser ablative nano/microtexturing for chemical and biomedical microfluidic applications // Laser Physics Letters. – 2019. – V.16. – P. 105602.

135 Bizi-bandoki P., Valette S., Audouard E., Benayoun S. Time dependency of the hydrophilicity and. hydrophobicity of metallic alloys subjected to femtosecond laser irradiations // Applied Surface Science. – 2013. – V. 273. – P. 399-407.

136 Shchedrina N., Karlagina Y., Itina T., Ramos A., Correa D., Tokmacheva-Kolobova A., 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.

137 Манохин С.С., Токмачева-Колобова А.Ю., Карлагина Ю.Ю., Бетехтин В.И., Кадомцев А.Г., Нарыкова М.В., Колобов Ю.Р. Исследование изменений структуры субмикрокристаллического титана марки ВТ1-0 при термическом воздействии и лазерной обработке импульсами наносекундной длительности // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2021. – № 1. – С. 67-73.

138 Колобова А.Ю., Рыклина Е.П., Прокошкин С.Д., Инаекян К.Э., Браиловский В. Исследование эволюции структуры и кинетики мартенситных превращений в никелиде титана при изотермическом отжиге после горячей поперечно-винтовой прокатки. // ФММ. – 2018. –Т. 119. – № 2. – С. 144-156.

139 Шаркеев Ю.П., Братчиков А.Д., Колобов Ю.Р., Ерошенко А.Ю., Легостаева Е.В. Наноструктурный титан биомедицинского назначения // Физическая мезомеханика. – 2004. – Т. 7. – № S2. –С. 107-110.

140 Nelasov I. V., Lipnitskii A. G., Kartamyshev A. I. Molecular-dynamics simulation of the α -Ti plastic deformation under conditions of high-energy effects // AIP Conference Proceedings. – 2018. – No 2053. – P. 030047.

141 Lu J.Z., Luo K.Y., Zhang Y.K., Cui C.Y., Sun G.F., Zhou J.Z., Zhang L., You J., Chen K.M., Zhong J.W. Grain refinement of LY2 aluminum alloy induced by ultra-high plastic strain during multiple laser shock processing impacts // Acta Materialia. – 2010. – V. 58. – P. 3984-3994.

142 Meyers M.A., Xu Y.B., Xue Q. Microstructural evolution in adiabatic shear localization in stainless steel // Acta Materialia. – 2003. – V. 5. – P. 1307-1325.

143 Липницкий А.Г., Неласов И.В., Колобов Ю.Р. Молекулярно-динамическое исследование зернограничной самодиффузии в ГПУ- и ОЦК-фазах нанокристаллического титана // Физическая мезомеханика. – 2013. – Т.16. – № 1. – С. 67-73.

144 Колобов Ю.Р., Корнеева Е.А., Кузьменко И.Н., Скоморохов А.Н., Кудряшов С.И., Ионин А.А., Макаров С.В., Колобова А.Ю., Манохин С.С., Бетехтин В.И., Кадомцев А.Г. Влияние поверхностной обработки фемтосекундным импульсным лазерным излучением на механические свойства субмикрокристаллического титана // Журнал технической физики. – 2018. – Т. 88. – № 3. – С. 396-401.

145 Ionin A.A., Kudryashov S.I., Makarov S.V., Saltuganov P.N., Seleznev L.V., Sinitsyn D.V., Golosov E.V., Goryainov A.A., Kolobov Yu.R., Kornieieva K.A., Skomorokhov A.N., Ligachev A.E. Femtosecond laser modification of titanium surfaces: direct imprinting of hydroxylapatite nanopowder and wettability tuning via surface microstructuring // Laser Physics Letters. – 2013. – V. 10. – P. 045605.

Приложение А



ЛАЗЕРНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И ТЕХНОЛОГИ

ООО «ЛАЗЕРНЫЙ ЦЕНТР», 195176 г. Санкт-Петербург, Пискаревский пр., 25; Бизнес-центр Пискаревский , пом. 132 Тел.: (812) 326-7892, 240-5060, (800) 555-5620, Факс: (812) 380-4361, WWW.NEWLASER.RU, SALES@NEWLASER.RU

УТВЕРЖДАЮ Директор ООО «Лазерный Центр» С.Г. Горный <u>още</u> 2021 года LIEHTP AKT № 1-2021

об использовании результатов кандидатской диссертации Токмачевой-Колобовой Анастасии Юрьевны «Закономерности структурных и фазовых превращений в титане и никелиде титана при импульсных внешних воздействиях»

Комиссия в составе:

председатель: директор С.Г. Горный, члены комиссии: руководитель отдела производства оборудования А.С. Кровяков и заместитель руководителя отдела производства оборудования В.С. Усов.

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы «Закономерности структурных и фазовых превращений в титане и никелиде титана при импульсных внешних воздействиях», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, использованы в производственной деятельности ООО «Лазерный Центр».

Проведенные в работе исследования особенностей микроструктурирования поверхности титанового сплава Ti-6Al-4V (ВТ6) были использованы для оптимизации режимов лазерной обработки дентальных имплантатов с целью улучшения их биосовместимости в ООО «Лазерный Центр».

Председатель комиссии:

Члены комиссии:

С.Г. Горный А.С. Кровяков В.С. Усов