

Моделирование кинетики лазерного упрочнения титанового сплава

© А.Г. Сухарев, Р.В. Смирнов, М.Д. Таран, А.К. Кутуков

Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований,
108840 Троицк, Москва, Россия
e-mail: sure@triniti.ru

Поступило в Редакцию 31 октября 2023 г.

В окончательной редакции 24 мая 2024 г.

Принято к публикации 18 июня 2024 г.

Рассмотрен один из ключевых механизмов, приводящих к упрочнению изделий из титановых сплавов, подвергнутых сжатию ударной волной, возникшей в результате воздействия короткого и мощного лазерного импульса. Показано, что наведенный скачок в плотности дислокаций на границе зерен временно сдвигает равновесие в сторону зерен меньшего радиуса. Модель кинетики зерен изучена в пространстве размеров на основе знаменитого метода Лифшица–Слезова плюс небольшое его обобщение. Как результат, вычислена динамика среднего размера зерна и получена асимптотическая функция распределения зерен по размерам. Уравнения динамики учитывают энтропию дислокаций. Также приведены результаты обработки экспериментальных данных по остаточным напряжениям на поверхности образца после ее обработки одиночным импульсом. По остаточным напряжениям удастся оценить максимальную температуру, которая была достигнута при пластических деформациях.

Ключевые слова: одномерные дефекты, дислокации, энтропия, лазерный наклеп.

DOI: 10.61011/JTF.2024.08.58561.275-23

Введение

Лазерный наклеп на сегодняшний день является одним из самых перспективных и широко используемых за рубежом методов упрочнения изделий из стали, алюминиевых и титановых сплавов. Упрочнение материалов наклепом — ударной волной, инициируемой лазерным излучением (в иностранной периодике используется термин LSP — Laser Shock Peening) [1–3], представляет собой сложный процесс обработки поверхности, который позволяет создать сжимающие напряжения в различных материалах не только на поверхности (несколько микрон), но и на глубине до 1–2 мм.

Процесс упрочнения лазерным излучением был использован в авиационно-космической промышленности с целью повысить усталостную прочность лопаток компрессоров из титановых сплавов [4–6]. Увеличение порога усталостной прочности изделия связано с наведением сжимающих остаточных напряжений. К упрочнению также приводит измельчение зерна. Длительность импульса, диаметр пятна на образце, энергия лазерного луча и механические свойства материала, подвергающегося LSP, являются наиболее важными факторами, определяющими величину остаточных напряжений на поверхности, а также распределение напряжений по глубине образца.

Описание технологии LSP-обработки поверхности различных изделий содержит некоторые детали, специфичные для процесса лазерного упрочнения (рис. 1): обрабатываемую поверхность изделия покрывают непрозрачным для лазерного излучения слоем с низкой температурой испарения, например, черная краска, алюминиевая

фольга или липкая виниловая лента; поверх этого слоя формируется широкая прозрачная струя воды толщиной 2–3 мм.

Энергия лазерного импульса поглощается непрозрачным слоем, что приводит к его нагреву, испарению и ионизации „жертвенного“ слоя, который ограничен с одной стороны поверхностью изделия, а с другой — потоком воды, который препятствует разлету плазмы (рис. 1).

Ограничивающая среда является одним из ключевых факторов процесса упрочнения, поскольку без него большая часть энергии сформированной плазмы вы-

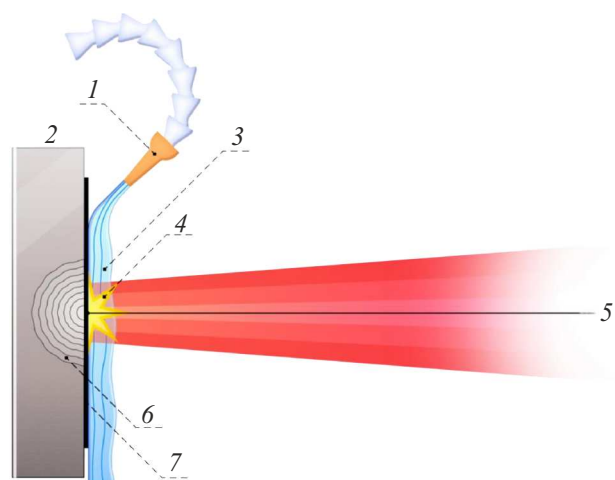


Рис. 1. Схема работы лазерного упрочнения: 1 — сопло для воды, 2 — образец, 3 — ламинарный поток, 4 — плазма, 5 — лазерное излучение, 6 — ударная волна, 7 — поглощающий слой.

свободается в свободное пространство вокруг мишени. Удерживающая среда способствует формированию мощной ударной волны, что обеспечивает упрочнение материала. Падающее лазерное излучение не приводит к нагреву поверхности металла, так как до конца не разрушает поглощающий слой, который имеет низкую теплопроводность, и энергия от плазмы не передается к поверхности металла, что могло бы привести к повреждению поверхности.

1. Измерение напряжений в приповерхностном слое до и после лазерной обработки

Параметры лазерной системы на фосфатном стекле, активированного неодимом Nd^{3+} : длительность импульса от 10 до 25 ns, энергия лазерного импульса до 50 J с номинально прямоугольным пространственным профилем лазерного излучения, размер пятна на образце варьируется от 5 до 10 mm в зависимости от задачи эксперимента. Плотность мощности лазерного луча на обрабатываемой поверхности можно менять в диапазоне 3–10 GW/cm². Итак, источник ударной волны — плазма высокого давления, инерционный удерживающий слой — вода, абляционный слой — липкая полихлорвиниловая лента. Ударная волна (УВ) создает за собой зону высокого давления порядка 3–10 GPa, что реализует режим пластических деформаций с ростом температуры в первую очередь по границам зерен. Термическое расширение с последующим остыванием приводит к остаточным напряжениям, которые детектируются методами рентгеноструктурного анализа и электронной спектроскопии в поверхностном слое металла до и после лазерной обработки.

Нами проводились работы с образцами из титанового сплава, в которых в качестве поглощающего покрытия использовался черный виниловый скотч с каучуковым клеящим слоем. Толщина скотча составляла 150 μm. Были проведены эксперименты, которые показали, что применение виниловой черной ленты является наиболее технологичным вариантом.

Предварительно было проведено измерение начального уровня остаточных напряжений в приповерхностном слое рабочего образца. После обработки образцов лазерным излучением в различных режимах, методом электроэрозионной резки вырезались реперные зоны размером 15 × 15 mm, которые дальше уже исследовались на рентгеновском дифрактометре. Измерения макронапряжений осуществлялись на рентгеновском дифрактометре Дрон-8 НПП „Буревестник“. Величина остаточных макронапряжений определялась при использовании рентгеновской линии Ti (10.4), для которой угол Вульфа–Брэгга равен 130.88. При расчете использовались коэффициент Пуассона, равный 0.32, и модуль Юнга 112 GPa. Измерения показали, что внутренние напряжения в приповерхностном слое для исходного

образца составляют 273 МПа. При обработке образца импульсом с плотностью мощности 4.9 GW/cm² наведенные остаточные напряжения равны 376 МПа. Для образца, обработанного одиночным лазерным импульсом с плотностью мощности 5.2 GW/cm², наведенные остаточные напряжения достигли значения 436 МПа.

Ввиду того что наведенные остаточные напряжения были порядка 400 МПа, а коэффициент теплового расширения титана равен $9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, то из этих данных можно получить оценку нагрева образца $\Delta T = 400 \text{ K}$ от комнатной температуры. Информация о температуре оболочки зерна порядка 700 K используется при расчете коэффициента межзеренной диффузии.

Поскольку лазерное упрочнение сопровождается изменением размера зерна, то в главной части настоящей работы мы будем анализировать причины и следствия динамики размеров зерна. Предварительно укажем, что физические процессы протекают на совершенно разных масштабах времен: лазерные импульсы — десятки наносекунд, импульсы давления за фронтом УВ — микросекунды, процессы диффузии по границам зерен — секунды. Поэтому кинетика размеров зерен — процесс „размазанный“ по времени, который не заканчивается после затухания УВ. В ряде работ динамику размеров зерен связывают с энтропией [7].

2. Дислокации как источник остаточной энтропии, не исчезающей при нулевой температуре

Энтропия — это важное понятие, которое по значимости идет вслед за энергией. Энтропия — это мера беспорядка. Беспорядок, как и внутренняя энергия атомов, нарастает с температурой, вследствие усиливающихся тепловых колебаний атомов решетки; спектр таких фоновых колебаний ограничен температурой Дебая Θ . Энтропия в случае $T \gg \Theta$ в пересчете на один атом равна $s = k[4 + 3 \ln \frac{T}{\Theta}]$, где k — константа Больцмана. Энтропия тепловых колебаний в целом наследует свойства энтропии в газовом агрегатном состоянии, за исключением введения ограничения сверху спектра тепловых колебаний в соответствии с $3N\nu$ колебательными степенями свободы. Многие металлы в реальности — поликристаллы. И каждый монокристалл (или зерно) может иметь структуру, далекую от идеальной. Новые аспекты беспорядка возникают из-за дефектов решетки. Наиболее распространены нульмерные дефекты кристаллической решетки. Их плотность растет с ростом температуры. Наиболее важные для дальнейшего анализа — одномерные дефекты, получившие название дислокаций. В этом случае идеальный порядок нарушается либо по краевой дислокации из-за лишней атомной полуплоскости, либо вдоль осевой линии винтовой дислокации, когда вдоль нее делается виртуальный разрез и сдвиг одной стороны кристалла

на шаг решетки. Появление таких дефектов приводит к дополнительным напряжениям решетки, и их невозможно устранить перемещением одного атома. Поскольку случай таких дефектов — это свойство геометрии кристалла, то условимся для удобства называть такие дефекты топологическими, поскольку их образование и исчезновение связано с перемещением большой группы атомов. Размерность дислокационных дефектов равна единице, поскольку на линии их сердцевины разрываются свойства упорядоченности кристалла и периодичности решетки. С точки зрения теории упругости, дислокационная деформация кристалла обладает следующим свойством: при обходе по любому замкнутому контуру, охватывающему линию дислокации, вектор упругого смещения получает конечное приращение, равное вектору Бюргерса. Главное свойство дислокаций заключается в том, что поле их напряжений влияет на соседние дислокации. Как следствие, величина напряжения для порога пластичности на поверхности монокристалла превышает порог пластичности внутри кристаллической структуры [8]. Взаимодействие дислокаций снижает напряжение сдвига внутри кристалла в разы от значения напряжения на границе. И с уменьшением радиуса монокристалла он становится прочней! Влияние размера зерна на прочность поликристаллических металлов задается известным соотношением Холла–Петча [9,10]:

$$\sigma_A = \sigma_0 + k_{HP} D^{-1/2}. \quad (1)$$

Здесь σ_A — напряжение предела текучести (напряжение пластической текучести), σ_0 — напряжение для преодоления трения к движению дислокаций в отсутствие препятствий, k_{HP} — наклон кривой Холла и Петча (Н–Р), D — размер зерна. Для титана в гексагональной упаковке эти величины есть $\sigma_0 = 78.45$ МПа, $k = 0.40$ МН/м^{3/2}. Такое поведение ограничено снизу размером зерна $d_c = 10 - 50$ нм.

Согласно теории Ли [11] предел текучести — это напряжение, требуемое для преодоления препятствия в виде лесов из дислокаций вблизи границ зерна. В этом случае предел текучести — коллективный эффект совокупности дислокаций, создающих пороговое напряжение, препятствующее движению дислокаций. Для металлов

$$\tau = \tau_0 + \alpha G b \sqrt{\rho}, \quad (2)$$

τ_0 — начальное напряжение трения, ρ — плотность дислокаций, α порядка 0.4, G — модуль сдвига, b — вектор Бюргерса ($2.57 \cdot 10^{-10}$ м). Из экспериментальных наблюдений следует, что плотность дислокаций обратно пропорциональна диаметру зерна D . Число дислокаций при деформации пропорционально числу выступов на границе зерна или площади границ зерна на единицу объема (считаем, что плотность выступов на единичную площадь слабо зависит от диаметра зерна). Тогда $\rho \propto S_v$, но S_v обратно пропорционально диаметру зерна ($S_v = 3/D$). Если зерно считать круглым и достаточно большим, то угол ϑ между дислокациями на границе

равен $\vartheta = d/D$ (d — расстояние между дислокациями). С другой стороны, угол поворота поверхности границы зерна при шаге на одну дислокацию задается отношением между шагом решетки b (вектором Бюргерса и фактическая высота выступа) и дистанцией между дислокациями $\vartheta = b/d$ и плотность дислокаций обратно пропорциональна среднему квадрату расстояний между ними $\rho d^2 = 1$:

$$\rho \propto \frac{1}{bD}. \quad (3)$$

Подстановка (3) в (2) приводит к формуле Холла–Петча, где константа k_{HP} порядка $\alpha G \sqrt{b}$. Отметим, что $G \sqrt{b} = 0.6$ МН/м^{3/2}. Величина $G b \sqrt{\rho} = G b / d = 2G \frac{1}{2} \frac{\partial u_y}{\partial x} = 2G u_{xy} = \sigma_{xy}$ — определяет недиагональные члены тензора деформации. Соотношение $bD = d^2 = \rho^{-1}$, следующее из двух определений кривизны поверхности зерна, задает условие равновесия размера зерна и плотности дислокаций. При его нарушении система эволюционирует в сторону выполнения этого условия, например, если из-за вмешательства извне плотность дислокаций изменилась.

Для сплавов титана, рассматриваемых в данной постановке задачи, существенным фактором является поликристаллическая структура. Свойства отдельного монокристалла изучаются давно. Известны данные об уравнении состояния [12] (для шаровой части тензора напряжений), а в случае использования недиагональной части тензора напряжений известны особенности по проскальзыванию монокристаллов вдоль плоскостей скольжения [13]. Необходимые пороговые напряжения зависят от выбора плоскости и диаметра монокристалла. В случае поликристаллической структуры возникает множество степеней свободы, связанные с упаковкой зерен и их размером. Поэтому одного уравнения состояния недостаточно, поскольку оно соответствует только объемному сжатию. Недиagonalные же элементы тензора напряжений имеют порог, выше которого начинаются пластические деформации, а ниже работает модуль Юнга. Здесь на первый план выходит выбор параметров модели Джонсона–Кука, описывающей деформационное упрочнение как функцию пластической деформации и скорости пластической деформации. С ростом скорости деформации растет напряжение пластического деформирования (течения или выдавливания)

$$Y = \sigma_y \left(1 + C \ln \left| \frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_0} \right| \right), \quad \sigma_y = A + B \epsilon^{0.5}. \quad (4)$$

Величина σ_y для сплава титана ВТ6 определяется константой [14] $A = 900$ МПа, $B = 509$ МПа, $C = 0.03$. Зависимость константы A от плотности дислокаций в образце при заданном фазовом состоянии вещества дается формулой (2). Для чистого титана $A = 300$ МПа.

Наложение деформации на кристаллическую структуру зерна приводит к сдвигу дислокаций по ней на

некоторое расстояние. Уравнение, связывающее относительную величину деформации и расстояние сдвига дислокаций, известно как „Taylor–Orowan’s equation“. Пластическая деформация сдвига ε пропорциональна плотности дислокаций ρ и вектору Бюргерса b :

$$\varepsilon = k\rho b\bar{l}. \quad (5)$$

Здесь \bar{l} — средний путь движения дислокации. Следует иметь в виду, что деформация не совпадает с направлением движения дислокаций, что вводит в формулу поправочный коэффициент k порядка единицы. Очевидно, что среднее перемещение \bar{l} ограничено расстоянием между дислокациями $1/\sqrt{\rho}$ и размером зерна. Дифференцированием уравнения Тейлора–Орована можно получить формулу, описывающую рост плотности дислокаций при быстрых деформациях (v — скорость дислокации):

$$\dot{\rho} = \frac{\dot{\varepsilon}}{b\bar{l}} - \frac{\rho v}{\bar{l}}. \quad (6)$$

Плотность дислокаций от центра зерна к его границам возрастает, на поверхности зерна дислокации могут исчезнуть, аннигилируя с пористостью или другими дислокациями с выделением запасенной энергии, застопориться на энергетическом барьере или постепенно разрушиться через диффузию атомов поверхности по границам зерен. Для движения дислокация должна преодолеть потенциальный барьер Пайерлса–Набарро [15]. Его форма близка к синусоидальной. С помощью безразмерной модели физического маятника с гамильтонианом $H = \frac{1}{2}x^2 - \omega_0^2 \cos x$ можно показать, что сепаратрисса финитного движения соответствует энергии системы $H/\omega_0^2 = 1$. В случае меньших энергий движение финитно, в противном пролетное. Анализ в эллиптических функциях показывает, что сложность спектра колебаний дислокации растет как $\ln \sqrt{\frac{32}{|H/\omega_0^2 - 1|}}$ в окрестности сепаратриссы. Рост числа возбуждаемых гармоник колебаний меняет энтропию дислокаций, которая связана температурой непосредственно подсистемы дислокаций. Нелинейная зависимость энтропии, а значит и свободной энергии, от близости к сепаратриссе делает динамику дислокации сложной функцией от запасенной энергии, а взаимодействие с фононами дополняет ее эффектом вязкого трения [16]. Ввиду того что энтропия движущихся дислокаций требует строго определения, которое отсутствует на данный момент, в настоящей работе мы ограничимся влиянием остаточной энтропии топологических дефектов на кинетику размеров зерна. Анализ кинетики с учетом энтропии дислокаций как функции температуры подсистемы дислокаций — тема будущих исследований. Поле деформаций движущейся дислокации рассматривалось ранее в работе [17] и обзоре [18], в котором обосновывалась полевая природа уравнений движения дислокаций и введена эффективная масса дислокаций.

Влияние скорости пластических деформаций на величину свободной энергии рассматривалось ранее в [19]. Когда на графике значений напряжения от деформации меняется наклон кривой напряжения, то точка смены наклона соответствует порогу пластической деформации. Энергия активации пластической деформации оказалась пропорциональна натуральному логарифму от скорости деформации $\dot{\varepsilon}$ в единицах характерного масштаба $\dot{\varepsilon}_0 = 10^7 \text{ s}^{-1}$. На малых скоростях деформации $\dot{\varepsilon} = 10^{-2} - 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ величина напряжения, как функция нарастающей пластической деформации, осциллирует [20]. Период осцилляций связан с размером зерна. Пластические деформации совершаются в виде проскальзывания по границам зерен или скольжения дислокаций вдоль плоскостей скольжения. Накопление дислокаций на границах зерна влияет на прочность зерен и на скольжение зерен по их границам. Энергия дислокации около $Ub = 2 \text{ eV}$ на одно звено сердцевин дислокации.

Граница зерен металла представляет совокупность большого числа дислокаций, покрывающих поверхность зерна. По обе стороны поверхности раздела фаза металла одна и та же, однако, ориентация кристаллографических осей разная. Этот дефект ориентации может служить источником новых дислокаций при быстром сжатии. Любая примесь внутри зерна также может приводить к генерации дислокации под сильной нагрузкой. Энергию границы зерна полагают равной полной энергии всех дислокаций на единицу поверхности. Единичная площадка поверхности зерна обладает энергией [15]:

$$E_{gb}(\vartheta) = E_0 \vartheta (A - \ln \vartheta),$$

$$E_0 = \frac{Gb}{4\pi(1-\nu)}. \quad (7)$$

Здесь введен угол $\vartheta = \frac{b}{d}$, равный отношению длины вектора Бюргерса b к дистанции между дислокациями d на поверхности зерна, заданного размера D . Поверхностная энергия суммирует вклад напряжений, генерируемых дислокациями. Измерения энергии на границе зерен для титана [21] при 1100°C дают величину 1 J/m^2 (это 0.4 eV/atom), в то время как образование одной вакансии в α -титане требует $U = 1.27 \text{ eV}$ [22]. Подчеркнем, что речь идет о поверхности на границе раздела зерен, а не на открытой границе. Для возникновения диффузии по границам зерен нужно преодолеть энергию активации, связанную периодическим потенциалом вдоль границы раздела. При повышении температуры границ зерна с комнатной до 720 K энергия активации падает за счет роста энтропии атомов $\Delta G = U - sT$ в нагретой решетке. Измерения энергии активации показали также ее зависимость от размера зерна. Так, изменение типичного размера зерна в титане с крупнозернистого до субмикронного размера ($\varnothing = 0.8 \mu\text{m}$) [23] приводит к уменьшению энергии активации самодиффузии по границам зерен с 140 до 74 kJ/mol . Зависимость энергии активации от размера зерна подчер-

квивает тот факт, что на свободную энергию Гиббса влияет также энтропия топологических дефектов, т.е. кроме действия со стороны подогретых атомов есть также вклад энергии дефектов, формирующих границу зерен. Поскольку эта поверхностная энергия зависит от плотности дислокаций, и растет с уменьшением размера зерен, то свободная энергия Гиббса (в пересчете на один атом) содержит также член, завязанный на энтропию дислокаций $\Delta G = U - sT - b^2 E_{gb}(\vartheta)$. Быстрые деформации, вызванные УВ, приводят к пластическим деформациям, где вместо реального изменения объема сдвигаются слои решетки, порождая дислокации. С помощью переменной ϑ свободную энергию можно представить, как дифференциал от двух переменных $dF(T, \vartheta) = -s(T)dT - s(\vartheta)d\vartheta$, первое слагаемое — тепловая энтропия атомов $s(T)$, второе слагаемое по аналогии — энтропия дислокаций $s(\vartheta) = -\left(\frac{\partial F_{gb}}{\partial \vartheta}\right)_T = E_0 b^2 (A - 1 - \ln \vartheta) > 0$. Энтропия положительна, поэтому $\vartheta < \vartheta_{\max} \approx 1/3$. Здесь $b^2 E_{gb}(\vartheta)$ — сумма поверхностной энергии одномерных дефектов в пересчете на атом (7).

Для дальнейшего анализа надо оценить температуру на границе зерна. Ввиду того что УВ в нашем случае слабая, порядка 1–10 ГПа, то нагрев металла при сжатии, а также остаточный нагрев невелик. Оценка, полученная Зельдовичем в [24], по нагреву УВ в 25 ГПа для алюминия дает величину нагрева относительно комнатной температуры на $\Delta T = 331$ К, а для изоэнтропийной разгрузки остаточный нагрев есть $\Delta T = 134$ К. Оценки для титана в случае УВ $p = 10$ ГПа можно получить из уравнения

$$p = K(1 - x) + p_{T0} \left(\frac{1}{x}\right)^{\Gamma_0 + 1},$$

$$x = \frac{V}{V_0} = 0.909, \quad p_{T0} = \frac{\Gamma_0 c_V T_0}{V_0} = 0.77 \text{ ГПа}, \quad K = 100 \text{ ГПа}. \quad (8)$$

Нагрев УВ в титане равен $\Delta T = 33$ К; он связан с учетом давления тепловых колебаний атомов решетки. Остаточный нагрев для изоэнтропийной разгрузки, без учета пластических деформаций, равен $\Delta T = 0.02$ К.

При давлениях выше пороговых девиатор тензора напряжений приводят к пластическим деформациям внутри и по границам зерен. Быстрые нагрузки вызывают рождение дислокаций и их движение по зерну. Потенциальный барьер на границе зерна приводит к сбросу кинетической энергии дислокаций у поверхности зерна. Также некоторое число дислокаций при достижении границ зерна аннигилируют с дислокациями, пришедшими к границам со стороны смежного зерна. Эта энергия является источником тепла. Также источником тепла служит трение зерен друг с другом. Как показано выше, разогрев металла вследствие сферических напряжений сжатия мал, в то время как более существенным будет разогрев поверхности зерна вследствие пластических деформаций.

В случае плоской УВ шаровая часть тензора напряжений равна 2/3 амплитуды давления, а третья часть приходится на девиаторную часть напряжений, которая отвечает за деформации сдвига и пластические деформации. Под действием УВ скорость пластических деформаций порядка $\dot{\epsilon}_0 = 10^7 \text{ s}^{-1}$. После отражения от задней стенки образца противозональная волна гасит волну давления через $3\mu \text{ s}$. $\dot{\epsilon}_0 \Delta t = 0.3$ много больше, чем упругая деформация — $6 \text{ ГПа/К} = 0.06$. Оценка энергии, накопленной в зерне размером $100 \mu \text{ m}$ ($V = 10^{-6} \text{ cm}^3$), равна $E = (3 \text{ ГПа} \cdot 10^{-12} \text{ m}^3) \cdot 0.3 = 10^{-3} \text{ J}$. Такой запас энергии приводит к нагреву на $E/(c_V V) = 420$ К, здесь учтены удельная (объемная) теплоемкость титана $c_V = 2.36 \text{ J/(cm}^3 \cdot \text{K)}$ и объем зерна.

Если плотность дислокаций $\rho = 10^{11}/\text{cm}^2$, то в зерне диаметром $D = 100 \mu \text{ m}$ будет запасено энергии порядка $2.2 \text{ eV} \cdot 10^{11+4} \cdot 10^{-12}/b = 1.4 \cdot 10^{-6} \text{ J}$. Разогрев за счет пластических деформаций идет от границы зерна. Сюда подносят энергию дислокации и выделяется тепло при зернограницном трении (а вязкое трение против движения дислокаций дает относительно малую объемную мощность тепла в пересчете на одно зерно): $W = \alpha b D^2 \rho v^2 = 0.1 \text{ W}$, $\alpha = 10^{-5} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $v = 10^3 \text{ m/s}$. Через время порядка $100 \mu \text{ s}$ температура по зерну размера $100 \mu \text{ m}$ практически выравнивается (рис. 2,3), температура на границе зерна будет около 700 К. Оценка нагрева оболочки зерна, приведенная в разд. 1, выполнена на основе данных о наведенных остаточных напряжениях и коэффициенте теплового расширения титана. Согласно оценке, нагрев достигает $\Delta T = 400$ К от начальной комнатной температуры.

Здесь мы не учитываем вклад вакансий в полную энтропию. Данный выбор связан с тем, что число вакансий определяется отношением энергии рождения вакансии к температуре. В свою очередь интенсивное рождение дислокаций обусловлено быстрой деформацией на фронте УВ. Для образования дислокации нужно сдвинуть целую группу атомов, поэтому число дислокаций зависит не столько от температуры, как от формы и размера зерен и скорости пластической деформации. Энергия, запасенная в дислокациях в пересчете на одну атомную плоскость, порядка 2.2 eV. Эта энергия запасена в напряжениях кристаллической решетки, т.е. в нарушениях порядка структуры не только локально в сердцевине дислокации, но и распределена по пространству. Зависимость энергии имеет логарифмическую особенность, обрезанную расстоянием до соседних дислокаций. Такой тип нелокальных нарушений порядка слабо чувствителен к вариациям температуры, но чувствителен к плотности таких одномерных дефектов. Поскольку плотность дислокаций определяет кривизну поверхности на границе, то модификация свободной энергии по границе зерен завязана на новый параметр порядка — угол кривизны ϑ . Вариация свободной энергии границы зерна при постоянной температуре как функция

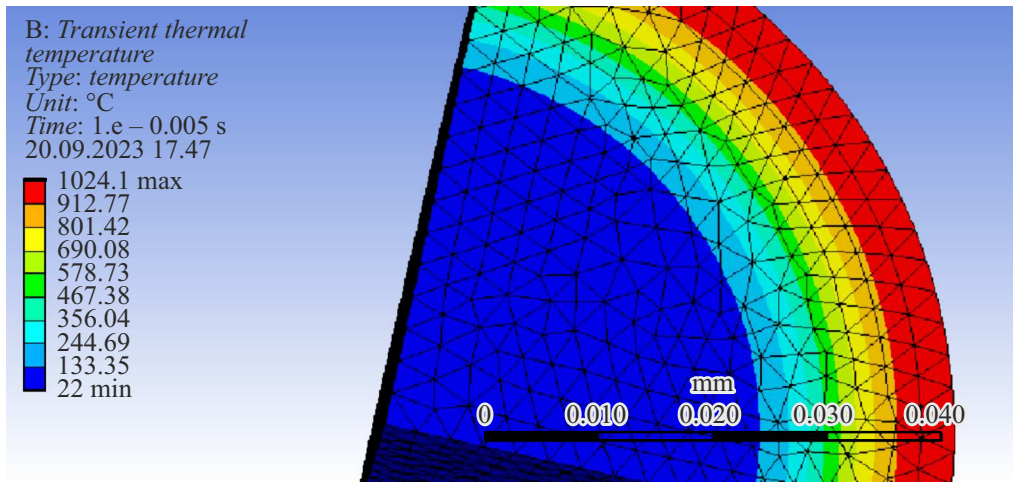


Рис. 2. Разогрев зерна потоком тепла от пластических деформаций через 10 μ s.

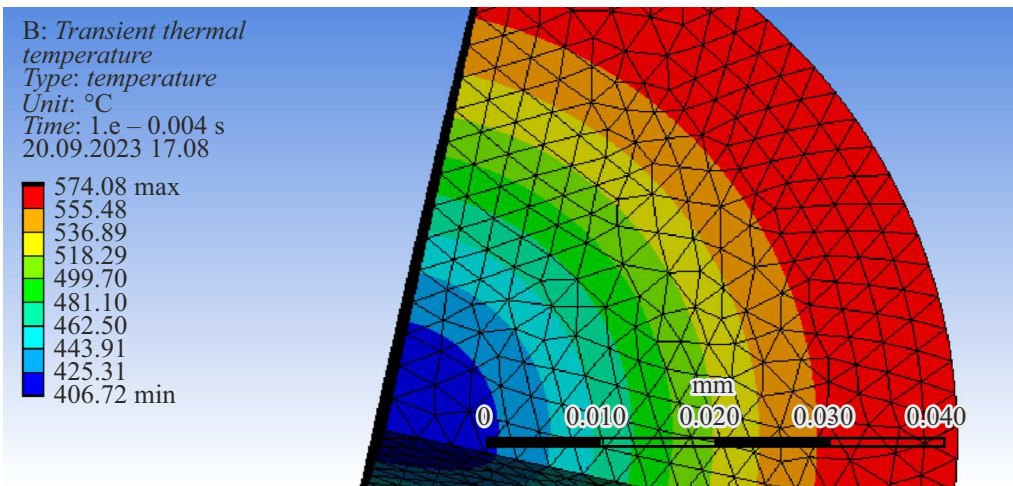


Рис. 3. Разогрев зерна потоком тепла от пластических деформаций через 100 μ s.

кривизны поверхности определяет величину энтропии в свободной энергии Гиббса $-\frac{\Delta G}{T} = \frac{-U(T)+s(T)T+E_{gb}(\vartheta)}{T}$ с пересчетом на один атом поверхности. Пусть диаметр зерна равен a . На его поверхности с решеткой шагом b , равным вектору Бюргерса, будет порядка $n = a^2/b^2$ атомов. Изменение числа атомов на одну единицу влечет изменение размера на величину $da = \frac{b^2}{2a}$. В соответствии с логикой работ [25,26], характерное время и вероятность активации процесса определяется частотой Дебая $\nu_D = 7.9 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$ и энергией активации ΔG . Величина $D_s^{gb} = b^2 \nu_D \exp(-\Delta G/T)$ ассоциируется с коэффициентом самодиффузии по границам зерен. Предэкспоненциальный множитель определен с точностью константы порядка единицы. Поскольку потоков два: к зерну и от него, и разница потоков обусловлена различием энтропии между актуальным размером зерна a и эффективным размером, вычисленным по плотности дислокаций $a_d(t) = \frac{1}{b\rho(t)}$, то динамика размера зерна будет опреде-

ляться уравнением вида ($\vartheta = b/d = d/a = \sqrt{b/a}$):

$$\dot{a} = -\frac{b^2 \nu_D}{a} \left\{ \exp\left(-\frac{U_0}{kT} + \frac{E_0 b^2}{kT} \sqrt{\frac{b}{a_d}} \ln \sqrt{\frac{a_d c}{b}}\right) - \exp\left(-\frac{U_0}{kT} + \frac{E_0 b^2}{kT} \sqrt{\frac{b}{a}} \ln \sqrt{\frac{a c}{b}}\right) \right\}. \quad (9)$$

Здесь $U_0 = U - sT$, а константа A из (7) переопределена как $A = \ln \sqrt{c}$; кроме того, заметим, что $\vartheta = b/d = d/a = \sqrt{b/a}$. Введем коэффициент самодиффузии $D_0 = b^2 \nu_D \exp(-U_0/kT)$ и безразмерную константу модуляции $\varepsilon = E_0 b^2/kT$. Тогда

$$\dot{a} = -\frac{D_0}{a} \left\{ \exp\left(\varepsilon \sqrt{\frac{b}{a_d}} \ln \sqrt{\frac{a_d c}{b}}\right) - \exp\left(\varepsilon \sqrt{\frac{b}{a}} \ln \sqrt{\frac{a c}{b}}\right) \right\}. \quad (10)$$

Вид уравнения (10) весьма схож с уравнением кинетики коалесценции [27]. Здесь для упрощения потерями дислокаций на границе пренебрегаем.

3. Функция распределения зерен по размерам

Излагаемая здесь теория опирается на работу [27,28]. Рассматривая $v(a) = \frac{da}{dt}$ как скорость перемещения зерна в пространстве размеров, можно ввести функцию распределения зерен по размерам $f(t, a)$, нормированную на число частиц в единице объема

$$N(t) = \int_0^{\infty} da f(t, a). \quad (11)$$

Функция распределения задается через уравнение непрерывности в этом пространстве:

$$\frac{\partial f}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial a}(fv) = 0. \quad (12)$$

Наконец отметим закон полного сохранения вещества, который выражается интегралом

$$Q = \frac{4\pi}{3} \int_0^{\infty} a^3 f(t, a) da. \quad (13)$$

Введем безразмерную величину через отношение некоторого характерного размера, связанного с динамикой размера зерна

$$x(t) = \frac{a_k(t)}{a_k(0)}. \quad (14)$$

Будем считать, что в характерный размер убывает во времени, так что и величина

$$\tau = -3 \ln x(t) \quad (15)$$

монотонно возрастает и может быть рассмотрена в качестве новой временной переменной. В качестве новой безразмерной функции для размера зерна введем переменную

$$u = \frac{a}{a_k(t)}. \quad (16)$$

В новых переменных уравнение непрерывности следует из соотношения $\varphi(\tau, u)du = f(t, a)da$, так что

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial u}(v\varphi) = 0. \quad (17)$$

А выражение скорости в новых переменных имеет вид

$$v(u) = \frac{du}{d\tau} = -\frac{x}{3x} \frac{du}{dt} = -\frac{\Delta[\exp(\frac{\hat{\varepsilon}}{\sqrt{xu}} \ln \sqrt{xu\hat{c}}) - \exp(\frac{\hat{\varepsilon}}{\sqrt{z\hat{c}}})] - u^2}{3u}, \quad (18)$$

где введены следующие обозначения безразмерных величин:

$$z = \frac{a_d}{a_k(0)}, \quad \Delta = \frac{D_0}{x\hat{c}a_k^2(0)},$$

$$\hat{\varepsilon} = \varepsilon \sqrt{\frac{b}{a_k(0)}}, \quad \hat{c} = c \frac{a_k(0)}{b}. \quad (19)$$

Главная особенность рассматриваемого случая заключается в том, что функция скорости имеет два корня в области определения, и они не составляют единый кратный корень, как в теории [27]. В случае кратного корня скорость во всей области определения сохраняет знак, а окрестность кратного корня задает стремительный спад функции распределения при приближении к особой точке слева в виде $\exp(-1/(u_0 - u))$. В случае раздельных корней можно показать, что один из полюсов первого порядка в окрестности точки обращения скорости в нуль — интегрируемый. На этом основывается развиваемая здесь теоретическая конструкция. В приложении показано как получить общее решение уравнения (17) через интеграл (П4). Эволюция решения во-времени дается в общем виде (П7) из приложения.

$$\varphi(\tau, u) = \frac{\hat{\chi}_0(\tau - g(u))}{|v(u)|} \quad (20)$$

Поскольку $a^3 = u^3 x^3 \hat{a}^3(0) = u^3 e^{-\tau} \hat{a}^3(0)$, то функция $\hat{\chi}_0$ находится из условия (13) так, чтобы интеграл по полному количеству вещества сохранялся. Поэтому это экспонента:

$$\varphi(\tau, u) = \frac{\exp(\tau - g(u))}{|v(u)|}. \quad (21)$$

Рассмотрим в качестве примера функцию скорости в виде квадратного полинома $v(u) = -(u - a)(b - u)$, $b > a$. Функция $g(u)$ из(П4) равна

$$g(u) = -\frac{1}{b-a} \ln \left| \frac{b u - a}{a b - u} \right|, \quad \exp(-g(u)) = \left| \frac{b u - a}{a b - u} \right|^{\frac{1}{b-a}}. \quad (22)$$

Поэтому у функции распределения (21) в окрестности точки a интегрируемая особенность, поскольку в знаменателе степень скобки $(u - a)^p$ меньше единицы. Точка a является аттрактором. Другая особенность — в точке b — и это сингулярность. Область определения не может включать ее из-за расходимости. Характеристика, берущая начало из границы области определения со стороны b , удаляется от нее с течением времени. По физике время τ начинается с нуля. Координата u относится к пространству размеров, поэтому область ее определения является одним сплошным множеством, включая точку притяжения.

Результаты вычислений представлены на рис. 4,5. При решении временной задачи мы следим за положением корней функции в правой части формулы (18)

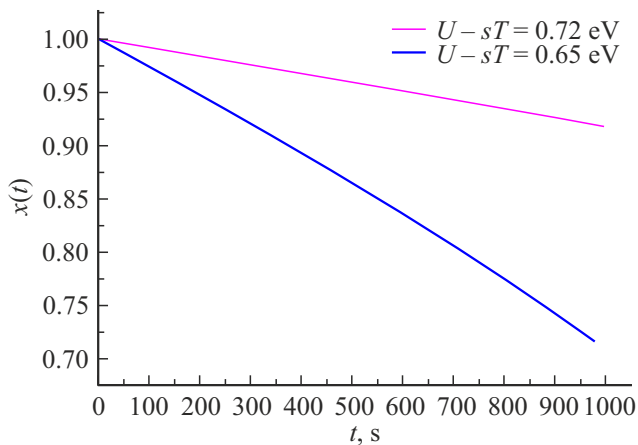


Рис. 4. Изменение характерного размера зерна для двух порогов активации диффузии.

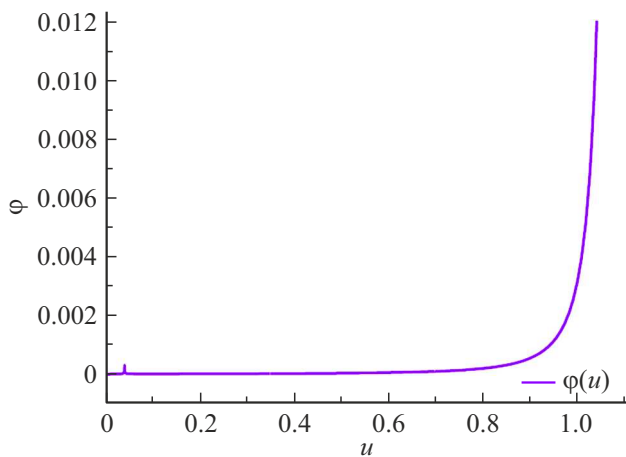


Рис. 5. Функция распределения в пространстве размеров $\varphi(u)$, где u — нормированный размер, согласно (16), для случая, когда $U - sT = 0.72$ eV и при $t = 800$ s.

с помощью параметра (19). Контролируя положение правого корня, удается сохранять равенство $\bar{u} = 1$. Характерное время, необходимое для изменения размера зерна, порядка 10^3 s.

Качественное подтверждение полученных результатов можно найти в ряде работ [29–31]. В работе [29] проведена обработка крупнозернистого титанового сплава TC17 (системы Ti-Al-Mo-Cr-Sn-Zr-Fe) под миллиметровым слоем воды лазерными импульсами длительностью 15 ns с плотностью мощности излучения $F = 9.5$ GW/cm². В приповерхностном слое материала толщиной до 200 μ m наблюдалось значительное измельчение исходных зерен (43 μ m) до субмикронного размера (400 nm). В работе [30] после обработки мощными наносекундными лазерными импульсами (15 J в импульсе) сплава Ti-6Al-4V под тонким слоем воды ($F = 5$ GW/cm²) обнаружено, что толщина упрочненного слоя (при измерениях на поперечном срезе) достигает 1 mm. Аналогичные эффекты измельчения наблюда-

ются и для зерен нанометрового размера [31]. Для исходного состояния, исследуемого в настоящей работе материала, характерна субмикроструктурная (СМК) структура зерна — структура со средним размером элементов структуры в 150 nm, а после лазерной обработки титана отчетливо выделяется тонкий (толщиной порядка 1 μ m) подповерхностный слой со значительно измельченной исходной СМК структурой до наноструктурированного состояния с размером элементов структуры 75 nm.

Заключение

Введенное выше определение энтропии дислокаций соответствует классическому $s = k \ln \Delta\Gamma$, где $\Delta\Gamma$ — есть число состояний системы, а множитель k соответствует энергетической емкости характерного состояния. Так, в случае $s(T)$ для этого надо обезразмерить температуру делением ее на заданную эталонную T/T_0 , тогда константа Больцмана превращается в этой шкале температур в константу, связанную с энергией атомов решетки с эталонной температурой, $k \rightarrow kT_0$. В случае дислокаций параметр ϑ — уже безразмерный, поэтому множитель перед логарифмом изначально имеет размерность энергии и равен $E_0 b^2$. Плотность же состояний зависит от среднего расстояния между дислокациями. Поскольку расстояние между дислокациями ограничено снизу вектором Бюргера, то энтропия на минимальных расстояниях обращается в нуль. Так как плотность дислокаций в зерне растет от середины к границе, то меняется также $\Delta\Gamma$. Поэтому движение дислокаций к границе зерна будет сопровождаться выделением тепловой энергии. Если полная энергия, запасенная в дислокации, ниже уровня потенциала Пайерлса–Набарро, то поступательного движения дислокаций нет, если выше — то локализованное состояние преобразуется в инфинитное. Вблизи сепаратриссы, согласно правилу Бора–Зоммерфельда, растет статистический вес состояния системы $\Delta\Gamma$ из-за сокращения расстояния между уровнями в пространстве энергий. Это приводит к резкому росту энтропии вблизи сепаратриссы. Вопрос об энтропии дислокаций как функции запасенной энергии решается через вычисление статистической суммы состояния подсистемы. Это сложный вопрос, который мы выносим в отдельное исследование. Моделирование кинетики с учетом этих факторов мы планируем изучить в ближайшее время. В настоящей же работе мы предполагаем, что граница зерна эффективно тормозит поток дислокаций, преобразуя часть запасенной энергии и энтропии в тепло. Данный запас энергии воздействует на скорость диффузии по границам зерен в поликристаллическом металле, а изменение начальной плотности дислокаций на границе зерен приводит к динамике последних в пространстве размеров. В состоянии квази равновесия между размером зерна и плотностью дислокаций на границе существует некоторая связь.

Мгновенное увеличение плотности дислокаций приводит к смещению равновесия в сторону процессов измельчения зерна. В работе методом Лифшица–Слезова по теории фазовых переходов на стадии коалесценции в пространстве размеров получены характерные времена, на которых преобразуется средний размер зерна в поликристаллическом сплаве титана, и получена форма функции распределения в пространстве размеров. В рамках новой аналитической конструкции снято исходное ограничение кратных корней.

Благодарности

Работа выполнена в рамках государственного контракта с ГК „Росатом“ от 25.08.2022 № Н.4ф.241.09.22.1120.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Приложение

Рассмотрим уравнение непрерывности в пространстве размеров $(v(u) = \frac{du}{d\tau})$:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} + \frac{\partial}{\partial u}(v\varphi) = 0, \tag{П1}$$

φ — функция распределения по размерам в зависимости от времени и координаты $u = \frac{a}{a_k}$. Если предположить, что скорость v меняется очень плавно по времени, то можно перейти к функции $\chi = v\varphi$, уравнение которой в адиабатическом приближении будет:

$$\frac{\partial \chi}{\partial \tau} + v \frac{\partial \chi}{\partial u} = 0. \tag{П2}$$

Некоторые особенности этого уравнения можно получить с помощью преобразования Лапласа [32]. Обозначим изображение функции $\chi(\tau)$ функцией $X(p)$. Из теории преобразования Лапласа следует, что $\chi(\tau - \zeta) \rightarrow e^{-p\zeta} X(p)$. Уравнение для изображений имеет вид

$$pX + v \frac{\partial X}{\partial u} = \chi_0(u). \tag{П3}$$

Индекс нуль отвечает нулевому моменту времени. Исследуем задачу на полуоси времени $[0, \infty)$. Введем функцию

$$g(u) = \int_0^u \frac{dx}{v(x)}. \tag{П4}$$

Однородное уравнение имеет решение вида

$$X(p, u) = C e^{-pg(u)}. \tag{П5}$$

Вариация константы позволяет найти полное решение уравнения, подстановкой

$$C(u) = \int_0^u d\gamma \frac{\chi_0(\gamma)}{v(\gamma)} e^{pg(\gamma)}. \tag{П6}$$

Неоднородное уравнение определяется значением функции в начальный момент времени

$$\chi(\tau, u) = \int_0^u \frac{d\gamma}{v(\gamma)} \chi_0(\gamma) \delta(\tau + g(\gamma) - g(u)) = \hat{\chi}_0(g(u) - \tau) \chi_0(\gamma) = \hat{\chi}_0(g(\gamma)). \tag{П7}$$

Список литературы

- [1] K. Ding, L. Ye. *Laser Shock Peening. Performance and Process Simulation* (Woodhead Publishing Limited, 2006)
- [2] B. Dane, J. Wintermute, B. Bhachu, L. Hackel. *Diffraction Limited High Average Power Phase-Locking of four 30J beams from Discrete Nd glass Zig-Zag Amplifiers* (post deadline paper CPD27, CLEO'97, May 22, 1997, Baltimore MD)
- [3] A.H. Clauer, D.F. Lahrman. *Key Eng. Mater.*, **197**, 121 (2001).
- [4] P. Peyre, R. Fabbro. *Opt. Quant. Electron.*, **27** (12), 1213 (1995).
- [5] A.H. Clauer. *Surf. Performance Titanium*, 217 (1996).
- [6] L. Cai, Y. Zhang Y. *Chinese J. Lasers*, **23A**, 1117-20 (1996).
- [7] E.I. Galindo-Nava, P.E.J. Rivera-Díaz-del-Castillo. *Scripta Materialia*, **72-73**, 1 (2014).
- [8] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теоретическая физика, том VII: Теория упругости*, § 30 (Наука, М., 2003)
- [9] E.O. Hall. *Proc. Roy. Soc. (London)* **B645**, (1951), 474.
- [10] N.J. Petch. *J. Iron Steel Inst.* **174**, (1953) 25.
- [11] J.C.M. Li. *Trans. TMS-AIME.* **227**, 239 (1963).
- [12] A. Dewaele, V. Stutzmann, J. Bouchet, F. Bottin, F. Occelli, M. Mezouar. *Phys. Rev. B*, **91**, 134108 (2015).
- [13] Zhaoran Liu. *Plastic Deformation of Ti-6Al-4V Micro-Pillars at Room Temperature. A Thesis Submitted to the University of Birmingham for the Degree of Doctor of Philosophy. School of Metallurgy and Materials University of Birmingham*, (March 2017).
- [14] А.Е. Бузюркин, И.Л. Гладкий, Е.И. Краус. *Прикладная механика и техническая физика*, **56** (2), 188 (2015).
- [15] M.A. Meyers, K.K. Chawla. *Mechanical Behavior of Materials*. (Cambridge University Press, 2009)
- [16] В.И. Альшиц, В.Л. Инденбом. *УФН*, **115** (1), 3 (1975).
- [17] А.М. Косевич. *Soviet Physics JETP*, **15** (1), 108 (1962).
- [18] А.М. Косевич. *УФН*, **84** (4), 579 (1964).
- [19] U.F. Kocks, H. Mecking. *Progr. Mater. Sci.*, **48**, 171 (2003).
- [20] R. Sandstrom, R. Lagneborg. *Acta Metallurgica*, **23**, 387 (1975).
- [21] C.C. Camilo, E.C. Souza, P.L. Di Lorenzo, J.M.D.A. Rollo. *Braz. J. Biom. Eng.*, **27**, (3), 175 (2011).
- [22] E. Hashimoto, E.A. Smirnovt, T. Kino. *J. Phys. F: Met. Phys.*, **14**, L215 (1984).
- [23] E.F. Dudarev, E.V. Golosov, Yu.R. Kolobov, G.P. Pochivalova, G.P. Bakach, V.I. Torganchuk. *Russ. Phys. J. (Condensed-State Physics)*, **53**, 1016 (2011).
- [24] Я.Б. Зельдович, Ю.П. Райзер. *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений*. (Физматлит, М., 2008), 3-е изд., с. 530.
- [25] H. Van Swygenhoven, A. Caro. *Phys. Rev. B*, **58** (17), 11246 (1998).
- [26] H. Conrad, J. Narayan. *Scripta Mater.*, **42**, 1025 (2000).
- [27] И.М. Лифшиц, В.В. Слезов. *ЖЭТФ*, **35**, 479 (1958).

- [28] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Теоретическая физика. Физическая кинетика* (Наука, М., 1979), т. X.
- [29] Y. Yang, H. Zhang, H. Qiao. *J. Alloys Compd.*, **722**, 509 (2017).
- [30] X.C. Zhang, Y.K. Zhang, J.Z. Lu, F.Z. Xuan, Z.D. Wang, S.T. Tu. *Mater. Sci. Eng. A*, **527** (15), 3411 (2010).
- [31] А.Ю. Токмачева-Колобова. *Письма в ЖТФ*, **47** (3), 40 (2021).
- [32] Ю.В. Сидоров, М.В. Федорюк, М.И. Шабунин. *Лекции по теории функций комплексного переменного* (Наука, М., 1989)