

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького

ISSN 2076-5851 (Print)
DOI: 10.31651/2076-5851-2018-1

ВІСНИК ЧЕРКАСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Серія
ФІЗИКО-МАТЕМАТИЧНІ НАУКИ

Виходить 1 раз на рік
Заснований у березні 1997 року

№ 1. 2018

Черкаси – 2018

ISSN: 2076-5851

**Засновник, редакція, видавець і виготовлювач –
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького
Свідоцтво про державну реєстрацію КВ № 16161-4633ПР від 11.12.2009 р.**

Наукові статті збірника рекомендовані фізикам, математикам - науковцям, викладачам вищої школи, аспірантам, студентам та пошукачам.

Журнал входить до переліку наукових фахових видань України з фізико-математичних наук (Наказ МОН України від 12 травня 2015 р. № 528).

Випуск № 1. 2018 наукового журналу Вісник Черкаського університету. Серія: фізико-математичні науки видається за рішенням Вченої ради Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького (протокол № 3 від 17.12.2018 року).

Журнал входить до реферативних баз даних "Україніка наукова", "Джерело", індексується в міжнародних наукових базах Index Copernicus (ICV 2017 68.45), CiteFactor (impact factor 0,76), Google Scholar.

Редакційна колегія серії:

Ляшенко Ю.О., д.ф.-м.н., доц. (відповідальний редактор); Сторожук Н.В., к.ф.-м.н. (відповідальний секретар); Гусак А.М., д.ф.-м.н., проф.; Danielewski Marek, Professor (Poland); Chih Chen, Professor (Taiwan); Erdelyi Zoltan, Professor (Hungary); Filipek Robert, Professor (Poland); Hodaj Fiqiri, Professor (France); Khina Boris B., Professor (Belarus); Kodentsov Alexandre, Dr. (Netherlands); Kozubski Rafal, Professor, DSc (Poland); Liashenko Oleksii, Dr. (Switzerland); Malyi Oleksandr, Dr. (USA); Герасименко В.І., д.ф.-м.н., проф.; Гохман О.Р., д.ф.-м.н., проф.; Запорожець Т.В., д.ф.-м.н., проф.; Зуєв О.Л., д.ф.-м.н., проф.; Головня Б.П., д.т.н., доц.; Мазанко В.Ф., д.т.н., проф.; Мінаєв Б.П., д.х.н., проф.; Слинко В.І., д.ф.-м.н.; Соловйов В.М., д.ф.-м.н., проф.; Стеблянюк П.О., д.ф.-м.н., проф.; Шматко О.А., д.т.н., проф.; Щербак В.Ф., д.ф.-м.н., проф.; Буряченко К.О., к.ф.-м.н., доц.; Гладка Л.І., к.ф.-м.н., доц.; Корнієнко С.В., к.ф.-м.н., доц.; Пасічний М.О., к.ф.-м.н., доц.; Атамась В.В., к.ф.-м.н., доц.; Бабенко С.В., к.ф.-м.н.

За дотримання прав інтелектуальної власності, достовірність матеріалів та обґрунтування висновків відповідають автори.

Адреса редакційної колегії:
18000, Черкаси, бульвар Шевченка, 79,
Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького,
кафедра фізики. Тел. (0472) 32-12-20
web-сайт: <http://phys-ejournal.cdu.edu.ua>
e-mail: phys_math_bulletin@ukr.net

© Черкаський національний
університет, 2018

ФІЗИКА МАТЕРІАЛІВ

ORCID: 0000-0003-4845-8769

V. M. Pasichna

4th year student of Educational-Scientific Institute
of Informational and Educational Technologies
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
pasichna.vika2803@gmail.com

ORCID: 0000-0002-2594-5559

A. M. Gusak

Doctor of physical and mathematical sciences, professor,
Honored Worker of Science and Technology of Ukraine,
Leading Researcher, Laboratory of Mathematical Physics, Department of Physics of Educational-
Scientific Institute of Informational and Educational Technologies,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
amgusak@ukr.net

УДК 538.93

PACS: 66.30.-h; 07.05.Tp;

DOI: 10.31651/2076-5851-2018-1-3-11

05.10.Ln; 02.70.Uu;

82.56.Lz

MODELING OF CONCENTRATION AND TEMPERATURE DEPENDENCIES OF INCUBATION TIME AT DECOMPOSITION OF SOLID SOLUTION BY MONTE CARLO METHOD*

The article presents the application of Monte Carlo method to the kinetics of nucleation at the decomposition of a binary solid solution with a face-centered cubic lattice. We built a phase diagram of a binary solid solution by Monte Carlo method and found the dependence of incubation time on supersaturation of solid solution at different reduced temperatures in metastable regions. Obtained results of the computer experiment are compared with the classical nucleation theory, in which the nucleus is born at once with almost optimal composition, and then just grows.

Keywords: nucleation, Monte Carlo method, solid solution, binodal, spinodal, supersaturation.

1. Introduction

Origin of the research problem. For a long time, nucleation as the initial stage of decomposition of metastable solid solution is a subject of intense theoretical and experimental researches [1-6]. However, now the whole range of fundamental questions remain without answers. In particular, it is still not clear which evolution path the metastable alloy chooses for successful nucleation: a large fluctuation of concentration in a small volume, and then the expansion of the volume of this fluctuation, or rather the growth of volume with a small change of concentration, and then growth of concentration in this volume. This problem is related to another question - is it possible to assume that the surface tension between the nucleus and the parent phase is constant, or it

* This work paper is supported by grant of Ministry of Science and Education of Ukraine "Multiscale modeling of competitive nucleation, growth and coalescence of phases in isothermal reactions and SHS reactions" (0118U003861), and by EXMONAN EU FP7 project (Ref. 612552).

should be taken into account that it depends on the difference of concentrations in parent phase and nucleus and changes in the process of nucleation. Experimental data for such nanoobjects as "near-critical" nuclei are still ambiguous. Thus, an atomic Monte Carlo and mean field methods play an important role in the understanding of the nucleation phenomenon. In our opinion, they are more "honest" in comparison with the generally accepted solution of the Fokker-Planck equations [4] in size space. Therefore, the application and comparative analysis of Monte Carlo and mean field methods are an **actual problem**.

In this paper, we present the results of computer modeling of nucleation in a supersaturated solid solution with face-centered cubic lattice by the Monte Carlo method [7]. Also, we compare our results with the classical nucleation theory [8]. The properties of nucleation are being investigated in parallel with recently developed alternative method SKMF [9-12].

The aim of the paper is to investigate by Monte Carlo method the kinetics of homogeneous nucleation at the initial stage of decomposition of a binary solid solution, depending on supersaturation and temperature.

Tasks:

1. Construction of the phase diagram of a binary solid solution by the Monte Carlo method, taking into account that this method automatically includes the short-range order, unlike the mean-field model.
2. Formulation of the nucleation criterion, providing almost irreversible growth after its achieving.
3. Computer experiment for obtaining the dependencies of the incubation time on supersaturation at different reduced temperatures kT/E_{mix} . Here incubation time means the time until the first irreversible (overcritical) nucleus appearance.
4. Comparison of the computer experiment results with the classical Volmer-Becker-Doering-Zeldovich nucleation theory.

Section 2 outlines the main features of a computer model for exploring kinetics of nucleation at the decomposition of a binary solid solution by the Monte Carlo method. The same Section describes the construction of the phase diagram based on the diffusion couples method and shows that the Monte Carlo method provides a better account of the correlation effects than the mean field models. Section 3 contains the criteria for successful nucleation, which we used in this computer model. Section 4 describes the dependencies of incubation time on supersaturation at different reduced temperatures in metastable regions and presents a comparison of the obtained results with CNT.

2. Monte Carlo model

The computer model for exploring kinetics of nucleation at the decomposition of a binary solid solution by Monte Carlo method was based on:

- Exchange mechanism of diffusion.
- Approximation of the first coordination sphere for exchanges and for interaction energies.
- Metropolis algorithm.
- Periodic boundary conditions for a model sample of a binary solid solution with a face-centered lattice measuring 30x30x30 sites.

The change of system energy in the Metropolis algorithm due to A-B exchange was calculated using the following equations:

If (before exchange) site i was occupied by atom A, and site j – by atom B, then

$$\Delta E = 2E_{mix}(S_A(i) - S_A(j) + 1). \quad (1)$$

If (before exchange) site i was occupied by atom B, and site j – by atom A, then

$$\Delta E = 2E_{mix}(S_A(j) - S_A(i) + 1). \quad (2)$$

Here $S_A(i)$ – the number of atoms A around site i ; $S_A(j)$ – the number of atoms A around site j ; E_{mix} – mixing energy.

Using the described algorithm we built the binodal curve. We found the equilibrium solubilities of A in B and of B in A at various temperatures (at various mixing energies) using the method of diffusion couples. At the beginning of the computer experiment model sample consisted of two parts. One part of length $L < C_A >$ was filled with atoms A, another part of length $L < C_B >$ was filled with atoms B (here $< C_A >$ – average concentration of component A throughout the whole couple). Accordingly, after a while, the system came to an equilibrium two-phase state in the form of two regions (plateau) with different concentrations that were not changing. These concentrations are two equilibrium concentrations on both sides of the binodal at the fixed temperature.

In our case (30 atomic planes along X axe) we defined the magnitude of equilibrium concentrations as the time-averaged concentration of atoms A in seventh and twenty-second atomic planes C_7 and C_{22} . Resulting binodal coordinates are presented in Table 1 and Fig. 1, where C_{bin}^{MC} – equilibrium concentration determined by Monte Carlo model; C_{bin}^{reg} – equilibrium concentration found from the regular solid solution model.

3. Criterion of nucleation

The theory of nucleation always has a problem with determining of criterion for reaching a critical nucleus size. From the point of view of thermodynamics, the critical size corresponds to the saddle point on the surface of the Gibbs potential as a function of the nucleus composition and size. However, there are additional problems in determining the critical nucleus in kinetic methods. Firstly, if the system is open, then the critical nucleus can be overcritical in terms of thermodynamics, but subcritical in terms of kinetics [13]. Secondly, Zeldovich also took into account the possibility of dissolving the overcritical nucleus and the possibility of further growth of the subcritical nucleus as a result of a random walk in the size space (Zeldovich factor [8]). Thus, when we were formulating the criterion, we tried to define it with "overcritical guarantee".

Table 1

Dependence of binodal points on reduced temperature -comparison of Monte Carlo results with regular solid solution model.

kT/E_{mix}	2.5	2.86	3.03	3.33	3.7	3.85	4	4.35
$C_{bin}^{MC}(\text{left}), \%$	0.96	1.85	2.32	3.91	6.24	7.71	9.21	15.31
$C_{bin}^{MC}(\text{right}), \%$	99.06	98.13	97.58	96.09	93.55	92.48	90.71	84.78
$C_{bin}^{reg}(\text{left}), \%$	0.89	1.71	2.22	3.35	5.18	6.08	7.07	9.83
$C_{bin}^{reg}(\text{right}), \%$	99.91	98.29	97.78	96.65	94.82	93.92	92.93	90.17

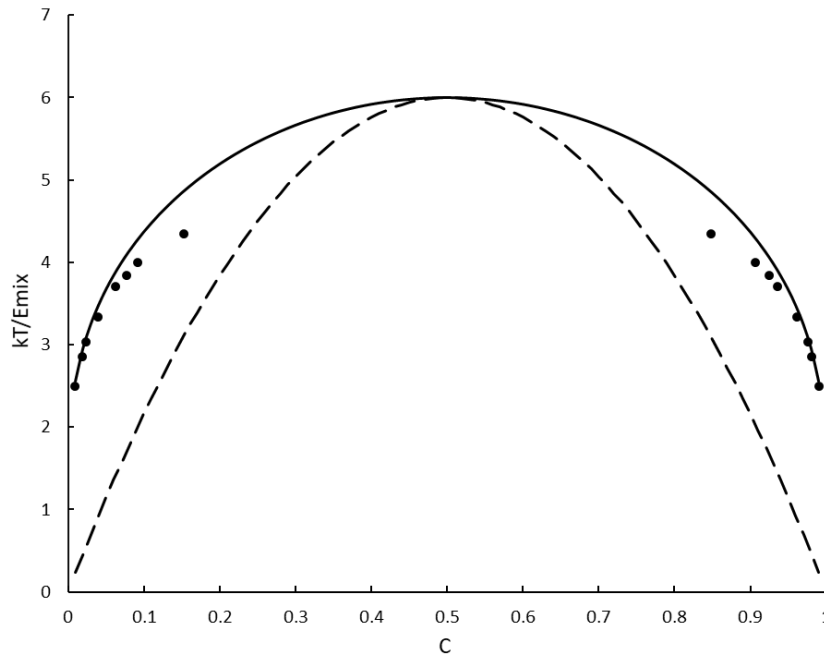


Fig. 1. Phase diagram of a solid solution. The binodal and spinodal calculated with regular solid solution model are shown with solid and dashed lines accordingly. The binodal points obtained by the Monte Carlo method are represented with dots.

Let's calculate for each site of the system the total number of atoms A in first coordinating sphere and mark it as S_A . If we are interested in the formation of the nucleus around some site (i, j, k) , then calculate the average value of the parameter S_A in the first coordination sphere of this site. The magnitude $\frac{S_A(i, j, k)}{z}$ (z - the number of nearest sites, in our case $z = 12$) means the probability of randomly chosen neighbor site (to this site (i, j, k)) to be occupied by atom A. Let's take the sum on these probabilities on all sites of first coordination sphere and divide it by z . The obtained parameter, as we hope, gives a value of the approximate amount of the average cluster concentration. Thus, we introduce the value $s(i, j, k)$:

$$s(i, j, k) = \frac{\sum_{q=1}^{12} S_A(i_s(q), j_s(q), k_s(q))}{144}, \quad (3)$$

where i, j, k – coordinates of site for which criterion of nucleation is being checked; i_s, j_s, k_s – coordinates of neighboring site in the first coordination sphere; q – neighbor number; $S_A(i_s, j_s, k_s)$ – the number of atoms A surrounding site (i_s, j_s, k_s) in the first coordination sphere.

We fix the appearance of a viable nucleus around site (i, j, k) . The "incubation time" is the number of Monte Carlo steps, after which the condition $s(i, j, k) > w$ is satisfied for this site. In this computer experiment, we choose $w = 0.95(1 - C_{bin})$, C_{bin} – equilibrium concentration from the Monte Carlo model. To determine the correctness of this criterion, we need to compare the calculations for different parameters w in this criterion. In particular, Fig. 2 represents a plot of the logarithm of the incubation time on supersaturation for three different values of the parameter w . We can see that for w bigger then $0.95(1 - C_{bin})$, the difference almost disappears, especially concerning the slopes.

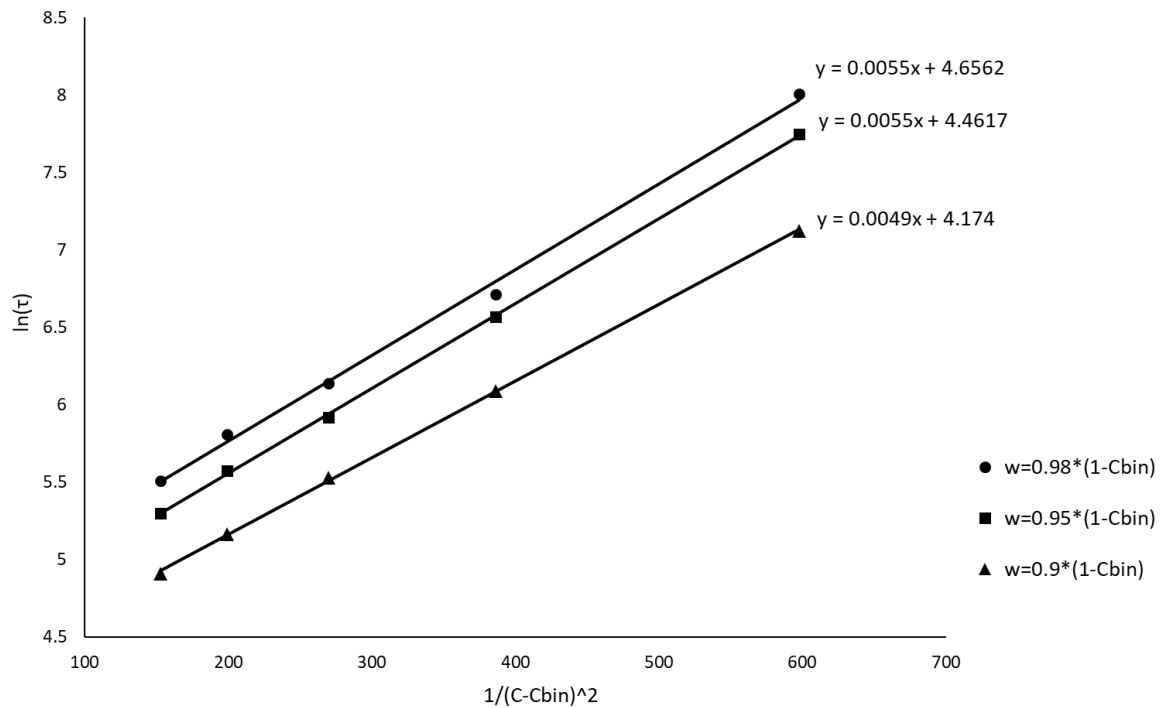


Fig. 2. Series of dependencies of the logarithm of incubation time on inverse squared supersaturation at reduced temperature $\frac{kT}{E_{mix}} = 0.33$ at various values of parameter w .

4. Results of the computer experiment

A model system in computer experiment was characterized by two parameters - temperature and concentration of parent phase. Incubation time was obtained as average in the ensemble of 1000 tests with the system at same parameters. The results of the computer experiment are represented in Table 2 and Fig. 3.

We noticed that obtained dependencies correlate with the results of the classical nucleation theory. According to CNT, the incubation time should be inversely proportional to the flux of nuclei in the size space and, accordingly, proportional to the exponent of the height of the nucleation barrier divided by kT . The nucleation barrier in CNT is proportional to the cubed density of surface tension and inversely proportional to the squared bulk driving force. This driving force is determined by the rule of parallel tangents and at small supersaturation is proportional to the amount of supersaturation. Thus, CNT predicts that the logarithm of the incubation time is a linear function of the inverse squared supersaturation.

Dependencies at Fig. 3 can be approximated as

$$\ln(\tau) = \frac{\alpha}{(c-c_{bin})^2} + \beta, \quad (4)$$

where α – proportionality coefficient between $\ln(\tau)$ and $\frac{1}{(c-c_{bin})^2}$; β – constant. The value of β , in theory, should be common for all dependencies for the systems of the fixed size, but in this case, we have some deviation from the constant. However, these deviations are small.

Table 2

Dependence of incubation time on supersaturation at different reduced temperatures.

$\frac{kT}{E_{mix}}$	$\frac{1}{(C - C_{bin})^2}$	$C - C_{bin}$	τ	$\ln(\tau)$
4.35	730.46	0.037	76.902	4.34
	452.69	0.047	61.736	4.12
	307.79	0.057	49.612	3.90
	222.77	0.067	40.179	3.69
	168.66	0.077	33.886	3.52
4	696.18	0.0379	824.555	6.71
	435.84	0.0479	423.31	6.05
	298.29	0.0579	256.854	5.55
	216.90	0.0679	182.399	5.21
	164.79	0.0779	134.016	4.90
3.85	543.36	0.0429	1076.535	6.98
	357.35	0.0529	503.955	6.22
	252.75	0.0629	303.445	5.72
	188.17	0.0729	214.238	5.37
	145.51	0.0829	157.109	5.06
3.7	707.33	0.0376	4615.516	8.44
	441.35	0.0476	1193.977	7.09
	301.41	0.0576	520.454	6.25
	218.83	0.0676	322.16	5.78
	166.06	0.0776	230.108	5.44
3.33	597.80	0.0409	2312.311	7.75
	385.98	0.0509	711.359	6.57
	269.63	0.0609	372.2	5.92
	198.93	0.0709	263.055	5.57
	152.79	0.0809	200.347	5.30
3.03	456.57	0.0468	655.811	6.49
	309.96	0.0568	378.831	5.94
	224.10	0.0668	266.419	5.59
	169.54	0.0768	204.693	5.32
	132.73	0.0868	167.712	5.12
2.86	580.64	0.0415	654.626	6.48
	377.04	0.0515	359.894	5.89
	264.39	0.0615	252.258	5.53
	195.61	0.0715	198.829	5.29
	150.55	0.0815	161.379	5.08

5. Conclusions

Computer experiment using Monte Carlo method predicts the linear dependence of the logarithm of incubation time on inverse squared supersaturation at the decomposition of solid solution (equation 4).

Our results of computer modeling are consistent with the predictions of CNT, in which the nucleus is born at once with almost optimal composition, and then just grows.

The interpretation of the temperature dependence of the slope α in equation (4) will be proposed elsewhere.

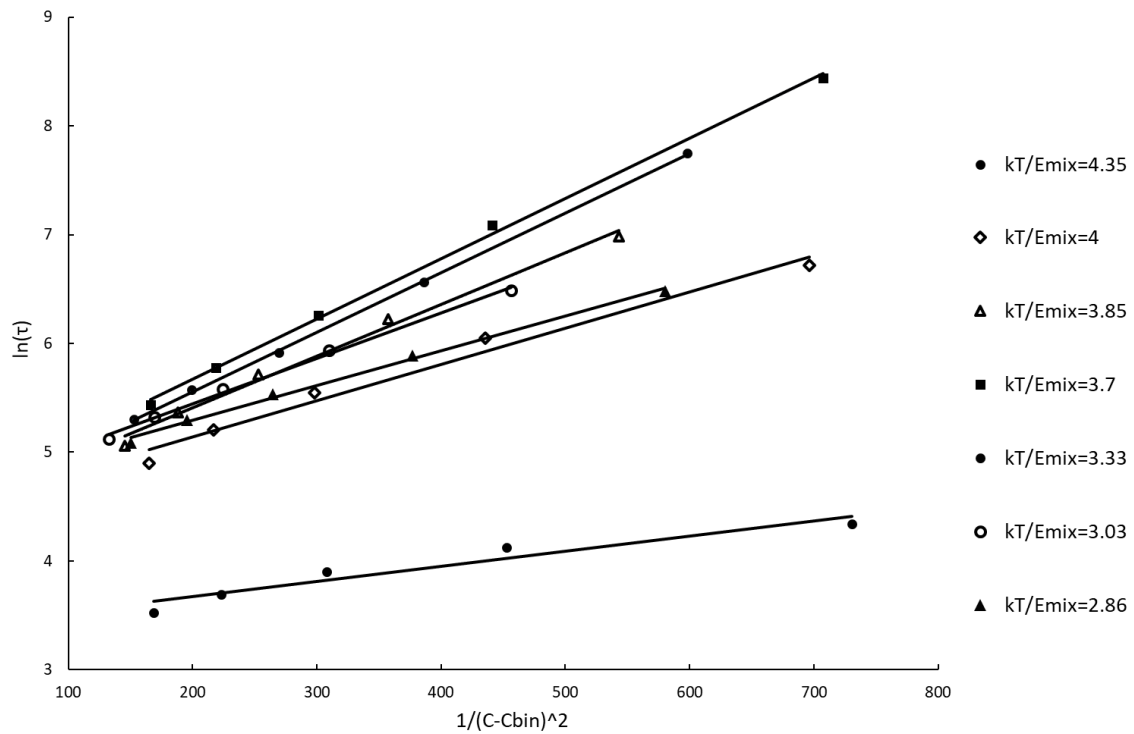


Fig. 3. Series of dependencies of the logarithm of incubation time on inverse squared supersaturation at different reduced temperatures.

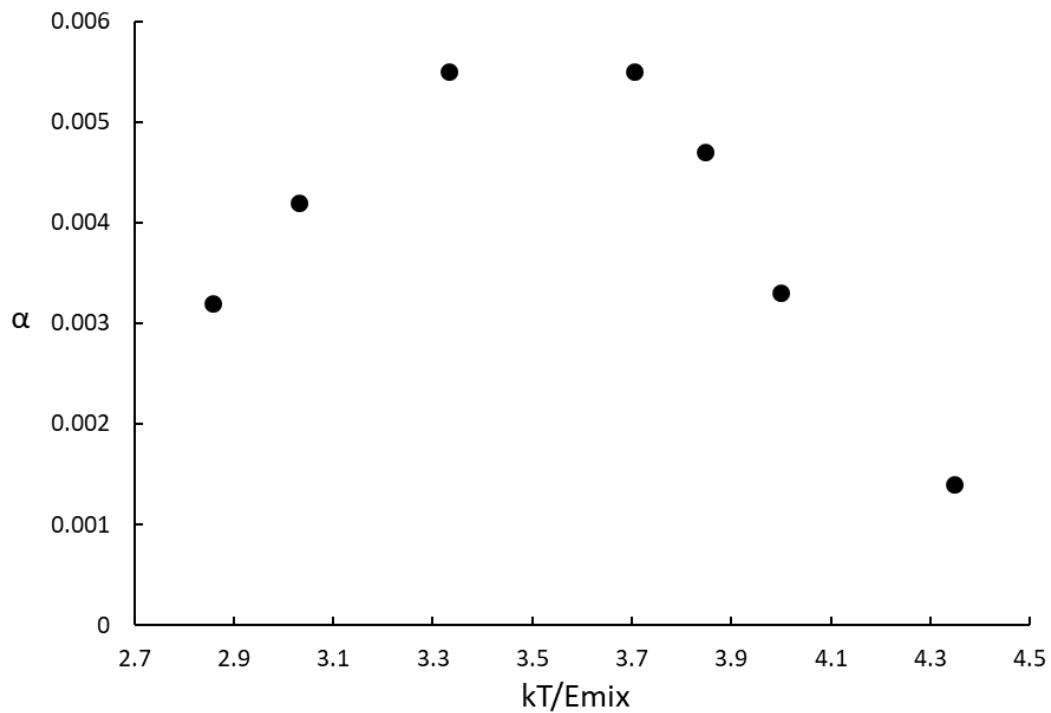


Fig. 4. Dependence of proportionality coefficient α in eq. (4) on the reduced temperature.

Bibliography:

1. Kelton K. Nucleation in condensed matter: applications in materials and biology / K. Kelton, A. L. Greer // Elsevier. – 2010. – V. 15.
2. Schmelzer J. W. P. Nucleation theory and applications / J. W. Schmelzer // John Wiley & Sons. – 2006.
3. Slezov V. V. Kinetics of first order phase transitions / V. V. Slezov // John Wiley & Sons. – 2009.
4. Soisson F. Monte Carlo simulations of the decomposition of metastable solid solutions: Transient and steady-state nucleation kinetics / F. Soisson, G. Martin // Physical Review B. – 2000. – V. 62, № 1. – P. 203.
5. Portavoce A. Physical origin of thickness-controlled sequential phase formation during reactive diffusion: Atomistic modeling / A. Portavoce, G. Tréglia // Physical Review B. – 2010. – V. 82, № 20. – P. 205431.
6. Portavoce A. Si/Ge intermixing during Ge Stranski–Krastanov growth. / A. Portavoce, K. Hoummada, A. Ronda, D. Mangelinck, I. Berbezier // Beilstein journal of nanotechnology. – 2014. – V. 5. – P. 2374.
7. Binder K. Simulation in Statistical Physics / K. Binder, D. W. Heerman. – 1988.
8. Christian J. W. The theory of transformations in metals and alloys / J. W. Christian // Newnes. – 2002.
9. Erdélyi Z. Stochastic kinetic mean field model / Z. Erdélyi, M. Pasichnyy, V. Bezpalchuk, J. J. Tomán, B. Gajdics, A. M. Gusak // Computer Physics Communications. – 2016. – V. 204. – P. 31-37.
10. <http://skmf.eu>.
11. Bezpalchuk V. M. Simulation of the tracer diffusion, bulk ordering, and surface reordering in fcc structures by kinetic mean-field method / V. M. Bezpalchuk, R. Kozubski, A. M. Gusak // Успехи физики металлов. – 2017. – V.18, № 3. – P. 205-233.
12. Bezpalchuk V. Tracer Diffusion and Ordering in FCC Structures-Stochastic Kinetic Mean-Field Method vs. Kinetic Monte Carlo. In Defect and Diffusion Forum / V. Bezpalchuk, R. Abdank-Kozubski, M. Pasichnyy, A. Gusak // Trans Tech Publications. – 2018. – V. 383. – P. 59-65.
13. Gusak A. M. Kinetics of nucleation in the concentration gradient / A. M. Gusak, F. Hodaj, A. O. Bogatyrev // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2001. – V. 13, №. 12. – P. 2767.

References:

1. Kelton K., Greer A. L. (2010). *Nucleation in condensed matter: applications in materials and biology*. Elsevier, 15.
2. Schmelzer J. W. P. (2006). *Nucleation theory and applications*. John Wiley & Sons.
3. Slezov V. V. (2009). *Kinetics of first order phase transitions*. John Wiley & Sons.
4. Soisson F., Martin G. (2000). Monte Carlo simulations of the decomposition of metastable solid solutions: Transient and steady-state nucleation kinetics. *Physical Review B*, 62(1), 203.
5. Portavoce A., Tréglia, G. (2010). Physical origin of thickness-controlled sequential phase formation during reactive diffusion: Atomistic modeling. *Physical Review B*, 82(20), 205431.
6. Portavoce A., Hoummada K., Ronda A., Mangelinck, D., Berbezier I. (2014). Si/Ge intermixing during Ge Stranski–Krastanov growth. *Beilstein journal of nanotechnology*, 5, 2374.
7. Binder K., Heerman D. W. (1988). *Simulation in Statistical Physics*.
8. Christian J. W. (2002). *The theory of transformations in metals and alloys*. Newnes.
9. Erdélyi Z., Pasichnyy M., Bezpalchuk V., Tomán J. J., Gajdics B., Gusak A. M. (2016). Stochastic kinetic mean field model. *Computer Physics Communications*, 204, 31-37.
10. <http://skmf.eu>.

11. Bezpalchuk V. M., Kozubski R., Gusak, A. M. (2017). Simulation of the tracer diffusion, bulk ordering, and surface reordering in fcc structures by kinetic mean-field method. *Metal physics advances*, 18(3), 205-233.
12. Bezpalchuk V., Abdank-Kozubski R., Pasichnyy M., Gusak A. (2018). Tracer Diffusion and Ordering in FCC Structures-Stochastic Kinetic Mean-Field Method vs. Kinetic Monte Carlo. *In Defect and Diffusion Forum*. Trans Tech Publications, 383, 59-65.
13. Gusak A. M., Hodaj F., Bogatyrev A. O. (2001). Kinetics of nucleation in the concentration gradient. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(12), 2767.

В. М. Пасічна

Студентка 4-го курсу ННІ ІНФОТЕХ,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
Черкаси, Україна,
pasichna.vika2803@gmail.com

А. М. Гусак

Доктор фіз.-мат. наук, професор,
заслужений діяч науки і техніки України,
пр.н.с. лабораторії математичної фізики кафедри фізики ННІ ІНФОТЕХ,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
Черкаси, Україна,
amgusak@ukr.net

**МОДЕЛЮВАННЯ КОНЦЕНТРАЦІЙНОЇ ТА ТЕМПЕРАТУРНОЇ
ЗАЛЕЖНОСТІ ІНКУБАЦІЙНОГО ЧАСУ ПРИ РОЗПАДІ ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ
МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО**

Анотація. У роботі представлено застосування методу Монте-Карло до моделювання кінетики нуклеації при розпаді бінарного твердого розчину в метастабільних областях. Побудовано фазову діаграму стану бінарного твердого розчину методом МК. Підібрані критерії успішного зародкоутворення, тобто ті мінімальні характеристики зародка, після досягнення яких його ріст стає практично незворотнім. Знайдені залежності інкубаційного часу від концентрації материнської фази (точніше, від пересичення, тобто від відстані концентрації розчину від бінодалі) за різних зведених температур. Обговорюється порівняння результатів комп'ютерного експерименту з класичною теорією нуклеації Фольмера-Беккера-Дьорінга-Зельдовича, в якій зародок народжується відразу майже оптимального складу, а далі просто росте.

Ключові слова: нуклеація, Монте-Карло метод, твердий розчин, бінодаль, спінодаль, пересичення.

Одержано редакцією 22.08.2018

Прийнято до друку 25.12.2018

О. Р. Гохман

Доктор фіз.-мат. наук, професор,
завідувач кафедри фізики, Південноукраїнський національний педагогічний університет імені
К. Д. Ушинського, Одеса, Україна,
alexander.gokhman@gmail.com

М. С. Кондра

Аспірант кафедри фізики, Південноукраїнський національний педагогічний університет
імені К. Д. Ушинського, Одеса, Україна,
marianna.kondrea@gmail.com

ORCID: 0000-0001-7508-2563

Т. С. Совкова

Кандидат фіз.-мат. наук, доцент,
доцент кафедри фізики, Південноукраїнський національний університет
імені К. Д. Ушинського, Одеса, Україна,
sovkovatatjana@rambler.ru

УДК 621.78-978. 004.94

PACS 02. 05.12.31.36.37

DOI: 10.31651/2076-5851-2018-1-12-20

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДОМ КЛАСТЕРНОЇ ДИНАМІКИ ВПЛИВУ ЗМІНИ ТЕМПЕРАТУРИ НА НЕЙТРОННУ КРИХКІСТЬ α -ЗАЛІЗА

Метод кластерної динаміки використовується для моделювання впливу температури на зростання межі текучості, яке зумовлено нейтронним опромінюванням. Показана необхідність врахування зміни температури при використанні даних про нейтронну крихкість зразків-свідків для оцінки механічних властивостей корпусу атомного реактору при робочій температурі.

Ключові слова: нейтронна крихкість, кластерна динаміка, зміна температури, α -залізо.

1. Вступ

Нейтрони, які у великій кількості з'являються в атомному реакторі в процесі реакцій поділу ядер урану або плутонію, спричиняють так звану «хворобу Вігнера», тобто явище нейтронної крихкості. Протягом каскадної стадії, яка триває від 10^{-15} до 10^{-12} секунд, швидкий нейтрон з енергією більшою, ніж 1 МеВ, вибиває атоми з вузлів кристалічної решітки матеріалу корпусу реактору. За цей час температура встигає зрости до температури плавлення, а потім зменшитися до робочої температури реактора ($250-300^{\circ}\text{C}$). При цьому створюються чисельні пари Френкеля (вакансії та міжвузельні атоми), які частково рекомбінують, а частково формують кластери точкових дефектів – вакансійні кластери (vacancy clusters, VC) та кластери міжвузельних атомів (self-interstitial atoms clusters, SIAC). Після завершення каскадної стадії протягом нормативного терміну експлуатації атомного реактору тривають дифузійні процеси: кластері точкових дефектів проходять нуклеаційну (флуктаційну) стадію, на протязі якої деякі з них розпадаються, а деякі продовжують зростати, доки їх розмір не досягає критичного, і вони вступають до стадії детерміністського зростання, на якій вже не розпадаються, а тільки зростають, але не досягають стадії Оствальда (стадії зрілості) згідно [1]; концентрація поодиноких точкових дефектів зростає завдяки новим нейтронним каскадам, розпаду кластеру точкових дефектів та зменшується внаслідок їх адсорбції сіткою дислокацій, границями зерен, кластерами точкових дефектів та кластерами або преципітатами (наносполуками), до складу яких входять як атоми матеріалу реактору так і вакансії або міжвузельні атоми [2]; різко зростає коефіцієнт дифузії легуючих елементів завдяки вакансійному механізму дифузії, що

призводить до появи вказаних метастабільних наносполук з коротким або довгим часом життя.

Кластери точкових дефектів та наносполуки є стопорами руху дислокацій, що і є причиною явища нейтронної крихкості, яке може бути кількісно описано зростанням межі текучості $\Delta\sigma$. Значення $\Delta\sigma$ може бути визначено згідно до моделі [3], якщо відомі середній розмір d , чисельна щільність N_d , та склад кластерів і наносполук, які виникли під впливом нейтронного опромінення корпусу реактору. В останні декілька десятиріч актуальною задачею реакторного матеріалознавства є моніторинг механічних властивостей та подовження життєвого ресурсу атомних реакторів до 60 років.

Для її рішення започатковано декілька підходів, зокрема, дослідження зразків-свідків, які встановлюються в обраних місцях корпусу реактору, де знаходяться біля року, а потім виймаються з реактору під час його регламентних зупинок та досліджуються низкою експериментальних методів, а саме: методом малокутового розсіювання рентгенівських променів та нейтронів (small-angle X-ray scattering, SAXS, та small-angle neutron scattering, SANS), методом позитронно аннігіляційної спектроскопії (positron annihilation spectroscopy, PAS), методом просвічуючої електронної мікроскопії (transmission electron microscopy, TEM), методом атомного зондування (atom probe field image microscopy, APFIM) та іншими [4]. У іншому підході опромінювання матеріалу здійснюється у науково-дослідному реакторі на протязі короткого часу, наприклад декілька тижнів, до дози (~ 0.2 dpa), яку промисловий реактор отримає за весь час його експлуатації (~ 40 років). Це здійснюється за рахунок збільшення флаксу в десятки та сотні тисяч разів [5]. До цього часу не з'ясована повною мірою коректність використання вказаних підходів до задачі моніторингу та прогнозування життєвого ресурсу промислових реакторів з оглядом на різницю флаксів та зміни температури при виході реактору на робочий режим та виходу з нього [6]. У роботі [7] методом кластерної динаміки вивчався флакс ефект для еволюції кластерів та зростання $\Delta\sigma$ у комерційно чистому α -залізі (вміст вуглецю менший, ніж 30 ppm), яке опромінювалось нейтронами. У даному дослідженні методом кластерної динаміки вивчається вплив зміни температури на середній розмір, чисельну щільність та зростання $\Delta\sigma$ опромінюваного α -заліза [7].

2. Майстер-рівняння та алгоритм реалізації методу кластерної динаміки для α -заліза, опроміненого нейтронами

Метод кластерної динаміки (cluster dynamics, CD) був запропонований у 30-х роках минулого століття Бокером при дослідженні фазових перетворень води. З 1997 року CD плідно використовується у задачах моделювання процесів формування та еволюції кластерів і преципітатів в металах та сплавах під дією опромінювання електронами, іонами та нейтронами [8-9]. CD може бути успішно застосована до дослідження процесів у реакторних сталях за умовою малих розмірів кластерів порівняно з середньою відстанню між ними. Майстер-рівняння CD може бути записано у вигляді наступної жорсткої системи диференціальних рівнянь для випадку нейтронного опромінення:

$$\frac{dC_{1v(i)}}{dt} = \eta G_{dpa} (1 - f_{vcl(icl)}) - \frac{4\pi r_{rec} (D_v + D_i) C_{1v} C_{li}}{\Omega_{Fe}} - \rho Z_{v(i)} \left(1 + \frac{6(\rho Z_{v(i)})^{-0.5}}{d} \right) D_{v(i)} (C_{1v(i)} - C_{1v(i)}^e) \quad (1)$$

$$- 4\beta_{1v(i)}^{v(i)} C_{1v(i)} + 4\alpha_{2v(i)}^{v(i)} C_{2v(i)} - \sum_{n=2} \beta_{nv(i)}^{v(i)} C_{nv(i)} + \sum_{n=3} \alpha_{nv(i)}^{v(i)} C_{nv(i)} + \beta_{2v(i)}^{i(v)} C_{2v(i)} - \sum_{n=2} \beta_{ni(v)}^{v(i)} C_{ni(v)}$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{2v(i)}}{dt} = & G_{2v(i)} + 2\beta_{1v(i)}^{v(i)} C_{1v(i)} - 2\alpha_{2v(i)}^{v(i)} C_{2v(i)} - \beta_{2v(i)}^{v(i)} C_{2v(i)} \\ & + \alpha_{3v(i)}^{v(i)} C_{3v(i)} - \beta_{2v(i)}^{i(v)} C_{2v(i)} + \beta_{3v(i)}^{i(v)} C_{3v(i)} \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{nv(i)}}{dt} = & G_{nv(i)} + \beta_{(n-1)v(i)}^{v(i)} C_{(n-1)v(i)} + (\beta_{(n+1)v(i)}^{i(v)} + \alpha_{(n+1)v(i)}^{v(i)}) C_{(n+1)v(i)} \\ & - (\beta_{nv(i)}^{v(i)} + \beta_{nv(i)}^{i(v)} + \alpha_{nv(i)}^{v(i)}) C_{nv(i)} \quad \text{for } n > 2, \end{aligned} \quad (3)$$

де G_{dra} – генерація за одну секунду поодиноких точкових дефектів, $G_{nv(i)}$ – генерація за одну секунду кластерів вакансій (міжвузельних атомів), які містять n мономерів, η – коефіцієнт ефективності, тобто відношення кількості мономерів точкових дефектів в кінці каскадної стадії до загальної кількості цих дефектів, створених на початку цієї стадії, f_{vcl} (f_{icl}) – відношення кількості поодиноких вакансій (міжвузельних атомів), які утворюють вакансійні кластери (кластери міжвузельних атомів), до загальної кількості вакансій (міжвузельних атомів) наприкінці каскадного етапу, ρ_d – щільність дислокації, d – середній розмір зерен, Ω_{Fe} – атомний об'єм заліза, $C_{1v(i)}^e$ – рівноважна термічна концентрація вакансій (міжвузельних атомів), $D_{v(i)}$ – коефіцієнт дифузії вакансій (міжвузельних атомів), обчислений за формулою (4):

$$D_{v(i)} = D_{v(i)0} \exp\left(-\frac{E_{mv(i)}}{k_B T}\right), \quad (4)$$

де k_B – константа Больцмана, D_{i0} , D_{v0} – передекспоненційний фактор поодинокі вакансії (міжвузельного атому), E_{mv} (E_{mi}) – енергія міграції вакансії (міжвузельного атому), $\beta_{ni}^{v(i)}$ – коефіцієнт приєднання точкових дефектів плоскими кластерами міжвузельних атомів з радіусом r_{ni} , який визначається за формулою (5):

$$\beta_{ni}^{v(i)} = \frac{2\pi r_{ni} D_{v(i)} C_{1v(i)}}{\Omega_{Fe}} \cdot Z_n^{v(i)}, \quad (5)$$

де $Z_{ni}^{v(i)}$ – поправочний коефіцієнт, який визначає захоплення вакансій (міжвузельних атомів) кластера міжвузлів, визначається за формулою (6):

$$Z_{ni}^{v(i)} = Z_{v(i)} + \left[\left(\frac{b}{8\pi a} \right)^{0.5} \cdot z_{fv(i)} - Z_{v(i)} \right] / n^{0.35}, \quad (6)$$

де a – параметр ОЦК решітки заліза; $z_{fv(i)} = 35$ (42) – для вакансій (міжвузельних атомів), ефективність захоплення вакансій (міжвузельних атомів) дислокаційною сіткою; $\beta_{nv}^{v(i)}$ – коефіцієнт приєднання точкових дефектів сферичним кластером вакансій з радіусом R_{nv} , обчислений згідно до наближенням дифузійного режиму за формулою (7):

$$\beta_{nv}^{v(i)} = \frac{4\pi R_{nv} D_{v(i)} C_{1v(i)}}{\Omega_{Fe}}. \quad (7)$$

$\alpha_{nv(i)}^{v(i)}$ – коефіцієнт емісії однієї вакансії (міжвузельного атому) з кластера вакансій (міжвузельних атомів), обчислений згідно до принципу детальної рівноваги через змінення вільної енергії $\Delta G_v(n)$ для вакансій та енергію зв'язку кластера міжвузельних атомів E_{bni} :

$$\alpha_{nv}^v = \beta_{(n-1)v}^v \cdot \exp\left(\frac{\Delta G_v(n) - \Delta G_v(n-1)}{k_B T}\right), \quad (8)$$

$$\Delta G_v(n) = -n\Delta\mu + 4\pi R_{nv}^2 \gamma, \quad (9)$$

де $\Delta\mu$ – різниця хімічного потенціалу вакансії у вакансійному кластері і матриці матеріалу, γ – питома поверхнева енергія вакансійного кластера в чистому залізі:

$$\alpha_{ni}^i = \frac{\beta_{(n-1)i}^i}{C_{1i}} \cdot \exp\left(-\frac{E_{bni}}{k_B T}\right), \quad (10)$$

де E_{bni} визначається за формулою (11):

$$E_{bni} = E_{fi} + \frac{E_{b2i} - E_{fi}}{\frac{2}{2^3} - 1} \left[n^{\frac{2}{3}} - (n-1)^{\frac{2}{3}} \right], \quad (11)$$

де E_{fi} – енергія формування вакансії (міжвузельного атому), E_{b2i} – енергія зв'язку димера вакансій (міжвузельних атомів).

Система рівнянь (1-11) являє собою систему жорстких звичайних диференціальних рівнянь, розв'язання якої стандартними чисельними методами призводить до нестійкого рішення. Для аналізу цих систем необхідно застосовувати спеціальні чисельні алгоритми, які засновані на використанні адаптивного кроку інтегрування [10,11]:

(1) чисельний код інтегрування D02EJF на мові програмування Фортран, створений згідно [10,11] для розв'язання жорсткої системи звичайних диференціальних рівнянь. Код D02EJF входить до пакету комерційних програм «Numerical Analytical Group (NAG)» [12];

(2) код Linear Solver of Ordinary Differential Equations (*LSODE*), який був створений у 1984 році у Ліверморській лабораторії (США) [13], є у вільному доступі.

Порівняння комп'ютерних кодів здійснювалось на кластері обчислювальних машин дослідницького ядерного центру Гельмгольц Дрезден-Розендорф (Німеччина). Обома кодами проводилось інтегрування відомої задачі Робертсона [14], а саме інтегрувалась система жорстких диференціальних рівнянь для типової моделі хімічної кінетики системи з різними характерними часами реакцій:

$$\begin{aligned}y_1' &= -0.04y_1 + 10^4 y_2 y_3 \\y_2' &= 0.04y_1 - 10^4 y_2 y_3 - 3 \cdot 10^7 y_2^2 \\y_3' &= 3 \cdot 10^7 y_2^2\end{aligned}$$

за початковими умовами: $y_1(0) = 1$; $y_2(0) = 1$; $y_3(0) = 1$.

Одержано задовільне узгодження результатів інтегрування (табл.1, 2). Виходячи з цього, та з урахуванням вільного доступу, код *LSODE* був обраний для дослідження впливу зміни температури на середній розмір, чисельну щільність кластерів вакансій та міжвузельних атомів, а також на підвищення межі текучості, зумовлене нейтронним опромінюванням.

Таблиця 1

Результати інтегрування задачі Робертсона кодом D02EJF NAG [13].

Table 1

Results of integration of Robertson's problem by code D02EJF NAG [13].

Час	$y_1(t)$	$y_2(t)$	$y_3(t)$
at t = 4.0000e-01	y = 9.851712e-01	3.386380e-05	1.479493e-02
at t = 4.0000e+00	y = 9.055333e-01	2.240655e-05	9.444430e-02
at t = 4.0000e+01	y = 7.158403e-01	9.186334e-06	2.841505e-01
at t = 4.0000e+02	y = 4.505250e-01	3.222964e-06	5.494717e-01
at t = 4.0000e+03	y = 1.831975e-01	8.941774e-07	8.168016e-01
at t = 4.0000e+04	y = 3.898730e-02	1.621940e-07	9.610125e-01
at t = 4.0000e+05	y = 4.936363e-03	1.984221e-08	9.950636e-01
at t = 4.0000e+06	y = 5.161831e-04	2.065786e-09	9.994838e-01
at t = 4.0000e+07	y = 5.179817e-05	2.072032e-10	9.999482e-01
at t = 4.0000e+08	y = 5.283401e-06	2.113371e-11	9.999947e-01
at t = 4.0000e+09	y = 4.659031e-07	1.863613e-12	9.999995e-01
at t = 4.0000e+10	y = 1.404280e-08	5.617126e-14	1.000000e+00

Результати інтегрування задачі Робертсона кодом *LSODE* [14]

Table 2

Results of integration of Robertson' problem by code *LSODE* [14]

Час	$y_1(t)$	$y_2(t)$	$y_3(t)$
at t = 4.0000e-01	y = 0.985172e+00	0.338640e-04	0.147937e-01
at t = 4.0000e+00	y = 0.905519e+00	0.224048e-04	0.944590e-01
at t = 4.0000e+01	y = 0.715826e+00	0.918549e-05	0.284165e+00
at t = 4.0000e+02	y = 0.450518e+00	0.322289e-05	0.549479e+00
at t = 4.0000e+03	y = 0.183201e+00	0.894231e-05	0.816798e+00
at t = 4.0000e+04	y = 0.389852e-01	0.162185e-06	0.961015e+00
at t = 4.0000e+05	y = 0.493951e-02	0.198549e-07	0.985060e+00
at t = 4.0000e+06	y = 0.517801e-03	0.207266e-08	0.999482e+00
at t = 4.0000e+07	y = 0.525034e-04	0.210025e-09	0.999947e+00
at t = 4.0000e+08	y = 0.581277e-05	0.232512e-10	0.999994e+00
at t = 4.0000e+09	y = 0.471199e-06	0.188479e-11	0.100000e+01
at t = 4.0000e+10	y = -0.279994e-08	-0.111976e-11	0.100000e+01

Експериментальні дані для нашого дослідження були взяті в [1], де досліджувалось комерційне чисте α -залізо, яке опромінювалось нейтронами з енергією більше ніж 1 MeV при температурі 300 °C зі флаксом $1,39 \times 10^{-7}$ дпа/с протягом 15 діб. Результати просвічуючої електронної мікроскопії вказали на формування в опроміненому залізі кластерів міжвузельних атомів зі середнім діаметром 10 нм та чисельною щільністю $4 \times 10^{21} \text{ м}^{-3}$, а позитронно-електронної анігіляційної спектроскопії – на формування вакансійних кластерів, які містять 10 вакансій. У нашому дослідженні методом кластерної динаміки визначалось, як змінюються середній розмір і чисельна щільність VC та SIAC для умов опромінювання [1], якщо температура реактора зменшиться до 123 °C після 0,46, 0,96, 2,31, 6,94, 11,6, 12,2, 12,7 13,3 13,9, 14,5, 14,6, 14,8 та 15 діб опромінення при температурі 300 °C. Параметри матеріалу, які використовувались у розрахунках, наведені у таблиці 3.

Таблиця 3

Матеріальні параметри для чистого заліза.

Table 3

Material parameters of pure iron.

Енергія формування вакансії, E_{fv}	1,60 eV	[16]
Енергія зв'язку кластеру з двох вакансій, E_{b2v}	0,20 eV	[16]
Енергія міграції вакансії, E_{mv}	1,30 eV	[16]
Передекспоненційний фактор коефіцієнту дифузії поодиноких вакансій, D_{v0}	$0,1 \times 10^{-3} \text{ м}^2/\text{с}$	[16]
Енергія формування міжвузельного атому, E_{fi}	4,3 eV	[16]
Енергія зв'язку кластеру з двох міжвузельних атомів, E_{b2i}	0,80 eV	[16]
Енергія міграції міжвузельного атому, E_{mi}	0,30 eV	[16]
Передекспоненційний фактор міжвузельного атому, D_{i0}	$4,0 \times 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$	[16]
Радіус рекомбінації, r_{rec}	0,65 нм	[16]
Коефіцієнт захвату вакансії дислокаційною сіткою, z_v	1,0	[16]
Коефіцієнт захвату міжвузельного атому дислокаційною сіткою, z_i	1,2	[16]
Вектор Бюргерса, b	0,2 нм	[16]
Щільність дислокації, ρ_d	$0,7 \times 10^{14} \text{ м}^{-2}$	[17]
Середній розмір зерна, d	$2,5 \times 10^{-4} \text{ м}^2$	[17]

Результати розрахунків методом кластерної динаміки представлені на Рис. (1-2).

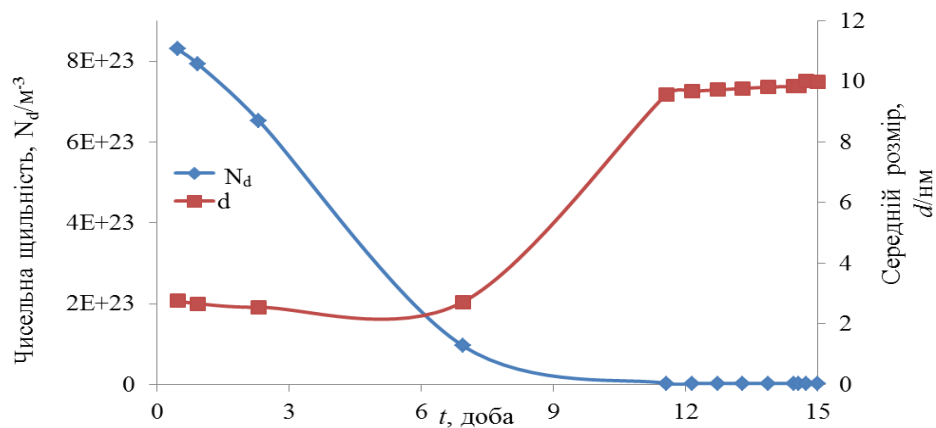


Рис. 1. Зміна чисельної щільності та середнього розміру SIAC в α – залізі у залежності від часу, коли температура реактора була зменшена від 300 °С до 123 °С.

Fig.1. Change of number density and mean size of SIAC in α – iron depends on time when reactor temperature is decreased from 300 °С to 123 °С.

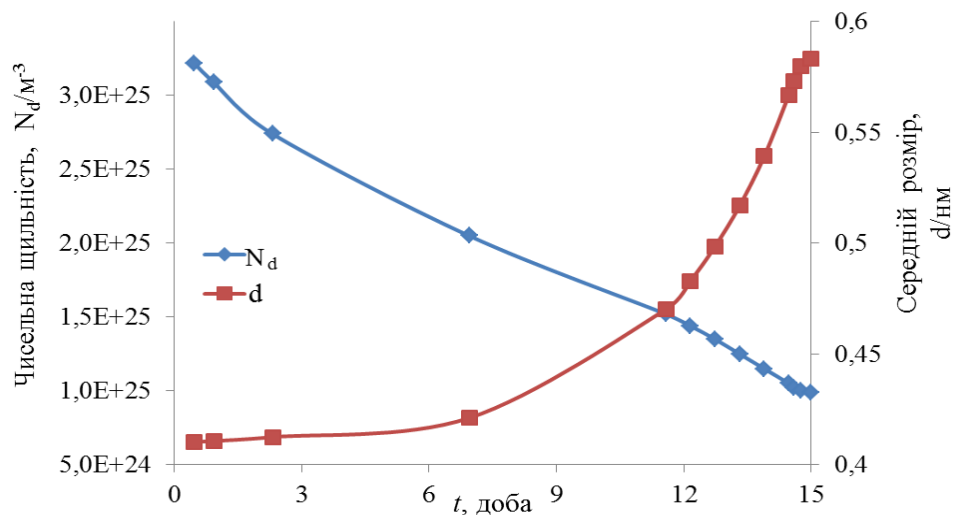


Рис. 2. Зміна чисельної щільності та середнього розміру VC α – заліза у залежності від часу, коли температура реактора була зменшена від 300 °С до 123 °С.

Fig.2. Change of number density and mean size of VC in α – iron depends on time when reactor temperature is decreased from 300 °С to 123 °С.

Вкладом VC у зростання межі текучості α -заліза $\Delta\sigma$ можна нехтувати у нашому дослідженні відповідно до [3], оскільки середній розмір VC менший, ніж 0,6 нм (Рис. 2). Отже величина $\Delta\sigma$ розраховувалась із параметрів SIAC за співвідношенням (12) із [3]:

$$\Delta\sigma = \alpha M G b \sqrt{N_d d} \quad (12)$$

де коефіцієнт $\alpha = 0,3$ для SIAC; Тейлор фактор $M = 3,06$; модуль зсуву $G = 84$ ГПа; вектор Бюргерса $b = 0,2$ нм.

Значення $\Delta\sigma$ α -заліза в залежності від часу, коли температура реактора була зменшена від 300 °С до 123 °С, наведені на Рис. 3.

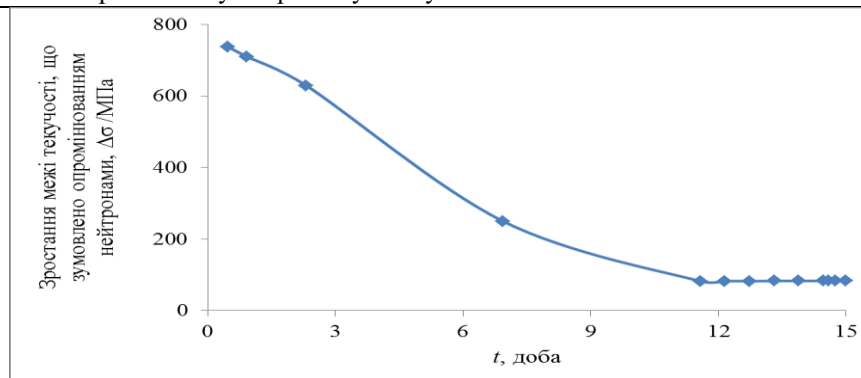


Рис. 3. Зміна межі текучості α – заліза, що зумовлена опромінюванням нейтронами, у залежності від часу, коли температура реактора була зменшена від 300 °С до 123 °С.

Fig.3.Change of yield stress of α – iron caused by neutron irradiation depends on time when reactor temperature is decreased from 300 °С to 123 °С.

3. Висновки

Зменшення величини $\Delta\sigma$, яка є кількісною характеристикою явища нейтронної крихкості, приблизно на порядок при зниженні температури реактору з 300 °С до 123 °С вказує на необхідність внесення поправки при використанні експериментальних даних про нейтронну крихкість зразків-свідків для оцінки крихкості корпусу атомного реактору при його робочій температурі.

Список використаної літератури:

1. Gokhman A. Cluster dynamics simulation of point defect clusters in neutron irradiated pure iron / A. Gokhman, F. Bergner // *Radiation Effects and Defects in Solids: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology*. – 2010. – Vol. 165. – P. 216-226.
2. Shu S. Precipitation in Fe-Cu and Fe-Cu- Mn model alloys under irradiation: Dose rate effects / S. Shu, N. Almirall, P. Wells, T. Yamamoto, G. Odette, D. Morgan // *Acta Materialia*. – 2018. – Vol. 157. – P. 72-82.
3. Bergner F. Contributions of Cu-rich clusters, dislocation loops and nanovoids to the irradiation-induced hardening of Cu-bearing low-Ni reactor pressure vessel steels / F. Bergner, F. Gillemot, M. Hernández-Mayoral, M. Serrano, G. Török, A. Ulbricht, E. Altstadt // *Journal of Nuclear Materials*. – 2015. – Vol. 461. – P. 37–44.
4. Meslin E. Characterization of neutron-irradiated ferritic model alloys and RPV steel from combined APT, SANS, TEM and PAS analyses / E. Meslin, M. Lambrecht, M. Hernandez-Mayoral, F. Bergner // *Journal of Nuclear Materials*. – 2010. – Vol. 406. – P. 73-83.
5. Jumel S. Simulation of irradiated effects in light water reactor vessel steels – experimental validation of RPV-1 / S. Jumel, J. Van Duysen // *Journal of Nuclear Materials*. – 2007. – Vol. 366. – P. 256-265.
6. Altstadt E. Small-angle neutron scattering investigation of as-irradiated, annealed and reirradiated reactor pressure vessel weld material of decommissioned reactor / E. Altstadt, F. Bergner, H. Viehrig, U. Keyderling // *Journal of Nuclear Materials*. – 2011. – Vol. 416. – P. 111-116.
7. Kondria M. Cluster dynamics simulation of the flux effect for neutron irradiated pure iron / M. Kondria, A. Gokhman, *in print*
8. Becker J. Reactions of Oxygen with Pure Tungsten and Tungsten Containing Carbon / J. Becker, E. Becker, Re. Brandes // *J. Appl. Phys.* – 1961. – Vol. 32. – P. 411-423.
9. Odette G. R. Modeling Irradiation Embrittlement in Reactor Pressure Vessel Steels. / G. R. Odette // *Neutron irradiation effects in rea pressure vessel steels and weldments*. In: Davies, M.(Ed.), Vienna. – 1998. – P. 438-530.
10. Hindmarsh A. C. ODEPACK. A Systematized Collection of ODE Solvers / A. C. Hindmarsh // *Scientific Computing, R. S. Stepleman et al. (eds.), North-Holland, Amsterdam*. – 1983. – Vol. 1 (of IMACS Transactions on Scientific Computation). – P. 55-64.

11. Petzold L. R. Automatic selection of methods for solving stiff and nonstiff systems of ordinary differential equations / L. R. Petzold // *Siam J. Sci. Stat. Comput.* – 1983. – Vol. 4. – P. 136-148.
12. The NAG Fortran Library www.nag.co.uk <https://www.nag.co.uk/nag-fortran-library>
13. LSODA is part of the ODEPACK provided by Alan C. Hindmarsh 1984 on the CASC server of the Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA 94551, USA.
14. Амосов А. А. Вычислительные методы для инженеров / А. А. Амосов, Н. В. Копченко, Ю. А. Дубинский. – М.: Высшая школа, 1994. – 544 с.
15. Hardouin Duparc A. Microstructure modelling of ferritic alloys under high flux 1MeV electron irradiations / A. Hardouin Duparc, C. Moingeon, N. Smetaninsky-de-Grande, A. Barbu // *Journal of Nuclear Materials.* – 2002. – 302. – P. 143–155.
16. Bergner F. In Combined TEM, PAS and SANS Investigations of Neutron Irradiated Pure Iron / F. Bergner, A. Almazouzi, M. Hernandez-Mayoral, M. Lambrecht, A. Ulbricht // *Workshop Proceedings Karlsruhe Germany, June 4–6, 2007.* – Nuclear Energy Agency. – 2008. – № 260. – OECD. – P. 283–290.

References:

1. Gokhman A., Bergner F. (2010). Cluster dynamics simulation of point defect clusters in neutron irradiated pure iron. *Radiation Effects and Defects in Solids: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology*, 165, 216–226.
2. Shu S., Almirall N, Wells P., Yamamoto T., Odette G., Morgan D. (2018). Precipitation in Fe-Cu and Fe-Cu- Mn model alloys under irradiation: Dose rate effects. *Acta Materialia*, 157, 72-82.
3. Bergner F., Gillemot F., Hernández-Mayoral M., Serrano M., Török G., Ulbricht A., Altstadt E. (2015.) Contributions of Cu-rich clusters, dislocation loops and nanovoids to the irradiation-induced hardening of Cu-bearing low-Ni reactor pressure vessel steels, *Journal of Nuclear Materials*, 461, 37–44.
4. Meslin E., Lambrecht M, Hernandez-Mayoral M, Bergner F. (2010). Characterization of neutron-irradiated ferritic model alloys and RPV steel from combined APT, SANS, TEM and PAS analyses, *Journal of Nuclear Materials*, 406, 73-83.
5. Jumel S., Duysen Van J. (2007), Simulation of irradiated effects in light water reactor vessel steels – experimental validation of RPV-1, *Journal of Nuclear Materials*, 366, 256-265
6. Ulbricht A., Altstadt E., Bergner F., Viehrig H., Keyderling U. (2011). Small-angle neutron scattering investigation of as-irradiated, annealed and reirradiated reactor pressure vessel weld material of decommissioned reactor, *Journal of Nuclear Materials*, 416, 111-116.
7. Kondria M., Gokhman A. Cluster dynamics simulation of the flux effect for neutron irradiated pure iron, *in print*
8. Becker J., Becker E., Brandes R. (1961). Reactions of Oxygen with Pure Tungsten and Tungsten Containing Carbon, *J. Appl. Phys.*, 32, 411-423.
9. Odette G. R. (1998). Neutron irradiation effects in reactor pressure vessel steels and weldments. In: *Davies, M.(Ed.), Modeling Irradiation Embrittlement in Reactor Pressure Vessel Steels.* Vienna, 438-530.
10. Hindmarsh A. C. (1983) ODEPACK. A Systematized Collection of ODE Solvers. *Scientific Computing, R. S. Stepleman et al. (eds.), North-Holland, Amsterdam, Vol. 1 (of IMACS Transactions on Scientific Computation)*, 55-64.
11. Petzold L. R. (1983). Automatic selection of methods for solving stiff and nonstiff systems of ordinary differential equations. *Siam J. Sci. Stat. Comput*, Vol. 4, P. 136-148.
12. The NAG Fortran Library www.nag.co.uk <https://www.nag.co.uk/nag-fortran-library>
13. LSODA is part of the ODEPACK provided by Alan C. Hindmarsh (1984) on the CASC server of the Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, CA 94551, USA.
14. Amosov A. A., Kopchenova N. V., Dubinsky Yu. A. (1994). Computational methods for engineers, *M.: Higher School*, 544 p.
15. Hardouin Duparc A., Moingeon C., Smetaninsky-de-Grande N., Barbu A. (2002). Microstructure modelling of ferritic alloys under high flux 1MeV electron irradiations, *Journal of Nuclear Materials*, 302, 143–155.

16. Bergner F., Almazouzi A., Hernandez-Mayoral M., Lambrecht M., Ulbricht A. (2008) In Combined TEM, PAS and SANS Investigations of Neutron Irradiated Pure Iron Workshop Proceedings Karlsruhe, Germany, 2007, June 4–6, Nuclear Energy Agency, 260, OECD, 283–290.

O. R. Gokhman

Doctor of physical and mathematical sciences, professor,
Head of the Department of Physics, South Ukrainian National Pedagogical University
named after K. D. Ushinsky, Odessa, Ukraine,
alexander.gokhman@gmail.com

M. S. Kondria

Post-graduate student of the Department of Physics,
South Ukrainian National Pedagogical University
named after K. D. Ushinsky, Odessa, Ukraine,
marianna.kondrea@gmail.com

T. S. Sovkova

Candidate of physical and mathematical sciences, associate professor,
Associate Professor of the Department of Physics, South Ukrainian National Pedagogical University
named after K. D. Ushinsky, Odessa, Ukraine,
sovkovatatjana@rambler.ru

**CLUSTER DYNAMICS STUDY OF EFFECT ON THE TEMPERATURE CHANGE ON
THE NEUTRON EMBRITTLEMENT OF α -IRON**

Summary. *The actual issue of using data of neutron embrittlement of reactor materials received under the study of witness-samples, installed at selected points of the atomic reactor, to the assessment of the actual neutron embrittlement of the reactor is considered. Significant difference in the mechanical properties, including neutron embrittlement, of the predicted values based on the results of examination of witness-samples and the results of examinations of the reactor pressure vessel of the nuclear power plant Graisdorf (Germany) after its closure in 1990, was found experimentally in 2010-2013 years. Here, the mechanical properties have been measured and the small-angle neutron scattering method has been used to determine the size and density of nano-defects with a size of up to 3 nm, namely clusters of point defects (vacancy clusters and clusters of interstitial atoms), copper precipitates, and clusters composed of point defects and alloying elements of the reactor pressure vessel steel. In the proposed study, one of the possible causes of the mentioned discrepancy is considered, namely, the difference in the surveillance temperature of the reactor (300 °C) and the temperature of the witness-sample (123 °C), which is irradiated for about one year in the reactor, and then extracted from it during routine shutdowns, for example, when replacing nuclear fuel. In order to simplify, we study the effect of temperature change not on reactor steel, but on commercial pure α -iron (carbon content is less than 30 ppm). The distribution functions of vacancy clusters and clusters of self-interstitial atoms respect to the number of monomers have been calculated by means of cluster dynamics calibrated by experimental data of small-angle neutron scattering, transmission electron microscopy and positron annihilation spectroscopy of commercially pure α -iron neutron irradiated in the research reactor BR-2 (Belgium, Mol). The mean cluster size and the number density of clusters are used to estimate the increase of the yield strength of $\Delta\sigma$ of α -iron due a neutron irradiation. This value is usually interpreted as a quantitative characteristic of neutron embrittlement. It is shown that the contribution of vacancy clusters to the value of $\Delta\sigma$ of the studied α -iron can be neglected while the contribution from clusters of self-interstitial atoms decreases with increasing time during which the temperature of the reactor was reduced.*

Keywords: neutron brittleness, cluster dynamics, temperature change, α -phase.

Одержано редакцією 17.12.2018
Прийнято до друку 30.12.2018

ORCID: 0000-0002-5622-2791

Л. І. Колісник

Магістр фізики,

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна

ORCID: 0000-0001-8246-2679

С. В. Корнієнко

Кандидат фіз.-мат. наук, доцент,

доцент кафедри фізики ННІ ІНФОТЕХ,

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,

semen@phys.cdu.edu.ua

УДК 538.9

DOI: 10.31651/2076-5851-2018-1-21-28

PACS 05.70.Np, 61.72.Bb,

61.72.jd, 66.30.Dn,

66.30.Ny

МОДЕЛЮВАННЯ РОСТУ ПОР ПРИ РЕАКЦІЙНІЙ ДИФУЗІЇ У БІНАРНІЙ СИСТЕМІ

В роботі запропоновано модель пороутворення для бінарної системи під час процесу реакційної дифузії. Модель враховує вплив на пороутворення джерел/стоків нерівноважних вакансій, які діють в різних частинах дифузійної зони. Чисельними методами проведено дослідження кінетики росту пор, та їх рух в об'ємі нової фази. Результати моделювання показують, що на кінетику процесу пороутворення суттєво впливає ефективність роботи джерел/стоків вакансій. Чим краще вони працюють, тим швидше ростуть пори, при цьому існує лінійна залежність між кубом радіусу пори і часом, протягом якого триває її ріст.

Ключові слова: реакційна дифузія, бінарна система, нерівноважні вакансії, джерела/стоки вакансій, пороутворення.

1. Вступ

Численні експерименти свідчать, що процеси утворення та росту нових фаз досить часто супроводжуються пороутворенням, яке негативно впливає на механічні та електротехнічні властивості матеріалів. Особливо ця проблема є актуальною для люттевих з'єднань у мікроелектроніці [1-5]. При взаємній та реакційній дифузії, що відбувається за вакансійним механізмом, нерівність зустрічних парціальних потоків атомів різних компонентів системи, яка обумовлена різною їх рухливістю, викликає появу направленого вакансійного потоку, що призводить до появи в дифузійній зоні областей з пересичення і недосиченням вакансіями. Дифузійна система буде намагатися перейти до стану з рівноважною концентрацією вакансій шляхом релаксації вакансійної підсистеми. Цей процес полягає в зникненні (народженні) надлишкових вакансій на стоках (джерелах), в якості яких можуть виступати: дислокації, міжфазні та міжзеренні границі, мікропори. Ефективність роботи таких джерел/стоків вакансій суттєво впливає як на кінетику росту фази, так і на морфологію дифузійної зони [6-10]. Оскільки пори можуть виступати як стоки нерівноважних вакансій, то пороутворення за вказаних вище умов відбувається в області дифузійної зони де є пересичення по вакансіям і його можна розглянути як одну з складових процесу росту нової фази [11,12].

Метою роботи є розробити модель пороутворення під час процесу реакційної дифузії у бінарній системі, і використовуючи її дослідити чисельними методами кінетику росту пор, та їх рух в дифузійній зоні.

2. Опис моделі

В бінарній дифузійній парі, що складається з чистих взаємно нерозчинних компонентів А і В при ізотермічному відпалюванні на границі А|В в результаті реакційної дифузії росте проміжна фаза α . Опис росту фази α , починаємо з моменту, коли вона вже має вигляд суцільного прошарку. Механізм дифузії є вакансійним, атоми А і В мають однакові об'єми, але атоми А є дифузійно більш рухливими ніж атоми В ($D_A > D_B$), тому результуючий потік речовини в системі відліку кристалічної ґратки буде направлений вздовж вісі ОХ, а результуючий потік вакансій – в протилежний бік (Рис. 1). Джерела/стоки вакансій (К-стоки) діють, як на границях фази α , так і в її об'ємі. За таких умов ріст товщини фази α описується наступним виразом [10]:

$$\frac{d(\Delta x)}{dt} = -\frac{\tilde{D}}{c_A c_B} \frac{\Delta c}{\Delta x} \left[\frac{\frac{D_{NG}}{\tilde{D}} \frac{\Delta x}{L_V} \left(\frac{1+e^{-\frac{\Delta x}{L_V}}}{1-e^{-\frac{\Delta x}{L_V}}} \right) + \frac{\delta \Delta x}{L_{Vb}^2}}{\frac{\frac{D_{NG}}{\tilde{D}} \frac{\Delta x}{L_V} \left(\frac{1+e^{-\frac{\Delta x}{L_V}}}{1-e^{-\frac{\Delta x}{L_V}}} \right) + \frac{\delta \Delta x}{L_{Vb}^2}} + 2 \left(1 - \frac{D_{NG}}{\tilde{D}} \right)} \right] \quad (1)$$

де c_A , c_B – концентрація компонентів А, В (середнє значення) у фазі α , відповідно; $\tilde{D}$ – коефіцієнт взаємної дифузії по Даркену ($\tilde{D} = c_A D_B + c_B D_A$); D_{NG} – коефіцієнт дифузії Назарова-Гурова ($D_{NG} = \frac{D_A D_B}{(c_A D_A + c_B D_B)}$); D_A , D_B – парціальні коефіцієнти дифузії компонентів А і В у фазі α ; D_V – коефіцієнти дифузії вакансій у фазі α ; L_V – характерна довжина для вакансій у об'ємі фази α ($L_V^2 = (D_{NG} D_V \tau_{vg}) / \tilde{D}$); L_{Vb} – характерна довжина для вакансій на міжфазних границях фази α ($L_{Vb}^2 = D_V \tau_{vb}$); τ_{vg} – час релаксації вакансій у об'ємі; τ_{vb} – час релаксації вакансій на границі; δ – ширина границі; Δx – ширина фази α ; Δc – концентраційний інтервал гомогенності фази α по компоненту А.

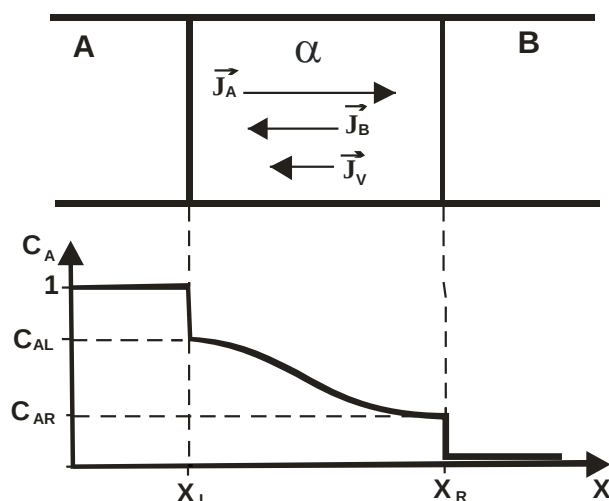


Рис. 1. На границі між А і В утворюється фаза α у вигляді суцільного прошарку.

Концентраційний профіль компоненту А у фазі α .

Fig. 1 The phase α continuous layer appears on a border A|B. The concentration profile of component A in a phase α .

Оскільки результуючий потік вакансій направлений у бік компоненту А, то у фазі α біля міжфазної границі $A|\alpha$ виникне область, де існує пересичення по вакансіям, і тому в ній можуть з'явитись пори, які є для дифузійної системи додатковими стоками нерівноважних вакансій (F-стоки). Для моделювання пороутворення в цю область фази α вводимо пору, і далі слідкуємо за зміною її розміру і положення у ході подальшого протікання процесу реакційної дифузії.

Основні наближення моделі пороутворення:

1. Пори мають сферичну форму.
2. Пори не взаємодіють між собою.
3. Пори не впливають на кінетику росту фази α , тобто в даній моделі вважається, що наявність пор не призводить до зміни розподілу вакансій у дифузійній зоні, та зміни дифузійного потоку компонентів (за рахунок дифузії по поверхні пори). Таке наближення відповідає ситуації, коли кількість пор в одиниці об'єму невелика і їх розміри незначні.
4. Пору рухається всередині фази разом з кристалічною ґраткою в її околі, тобто являє собою «інертну» мітку, і тому швидкість її руху в лабораторній системі відліку буде рівна швидкості течії кристалічної ґратки – швидкості Кіркендала:

$$V_K = \Omega \cdot j_V, \quad (2)$$

де V_K – швидкість Кіркендала; j_V – потік вакансій в фазі α , Ω – об'єм, що припадає на один атом.

Зміну розміру пори розраховуємо за наступною формулою [11]:

$$\frac{dR}{dt} = D_V \frac{(c_V - c_V^{eq})}{R} \quad (3)$$

де R – радіус пори, c_V – концентрація вакансій в точці середовища, де розташована пора; c_V^{eq} – рівноважна концентрація вакансій.

Положення пори у дифузійній зоні визначаємо відносно лівої гранці фази α (Рис.2).

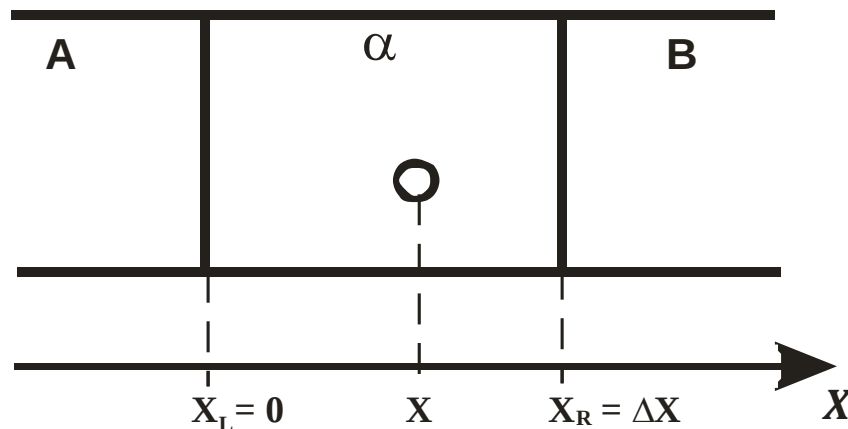


Рис. 2. Розташування пори у фазі α .

Fig. 2 The void location in a phase α .

3. Результати комп'ютерного моделювання

Параметри системи, при яких проводились чисельні розрахунки: $D_V=10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ – коефіцієнт дифузії вакансій; $D_A=10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$ – коефіцієнт дифузії атомів сорту А; $D_B=10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$ – коефіцієнт дифузії атомів сорту В; $c_A=0.7$ – відносна концентрація атомів сорту А у фазі α ; $c_B=0.3$ – відносна концентрація атомів сорту В у фазі α ; $\Delta c=0.01$ – концентраційний інтервал гомогенності фази α по компоненту А; $\tau_{vg}=10^{-1} \text{ с}$ – час релаксації вакансій в об'ємі фази α ; $\tau_{vb}=10^{-6} \text{ с}$ – час релаксації вакансій на

міжфазній границі фази α ; $R_0 = 10^{-9}$ м – початковий розмір пори; $\Delta x_0 = 10^{-8}$ м – початкова товщина фази α .

Після появи пори з початковим радіусом R_0 у фазі α вона починає рости, досягаючи певного максимального значення (Рис.3, графік 1). Через певний час ріст припиняється і розмір пори зменшується. Пору росте, до поки в області де вона знаходиться існує пересичення по вакансіям (Рис.3, графік 2). Розмір пори починає зменшуватись, коли це пересичення стає від'ємним, тобто концентрація вакансій менша за рівноважну. В лабораторній системі відліку пора рухається в той же бік що і міжфазна границя біля якої вона виникла, але міжфазна границя рухається швидше, тому по-мірі росту фази α пора переміщується в її об'ємі, віддаляючись від лівої границі (Рис. 3, графік 3). Коли пора опиняється в тій області дифузійної зони, де пересичення по вакансіям стає від'ємним, ріст пори припиняється і вона починає зменшуватись, поки не зникне.

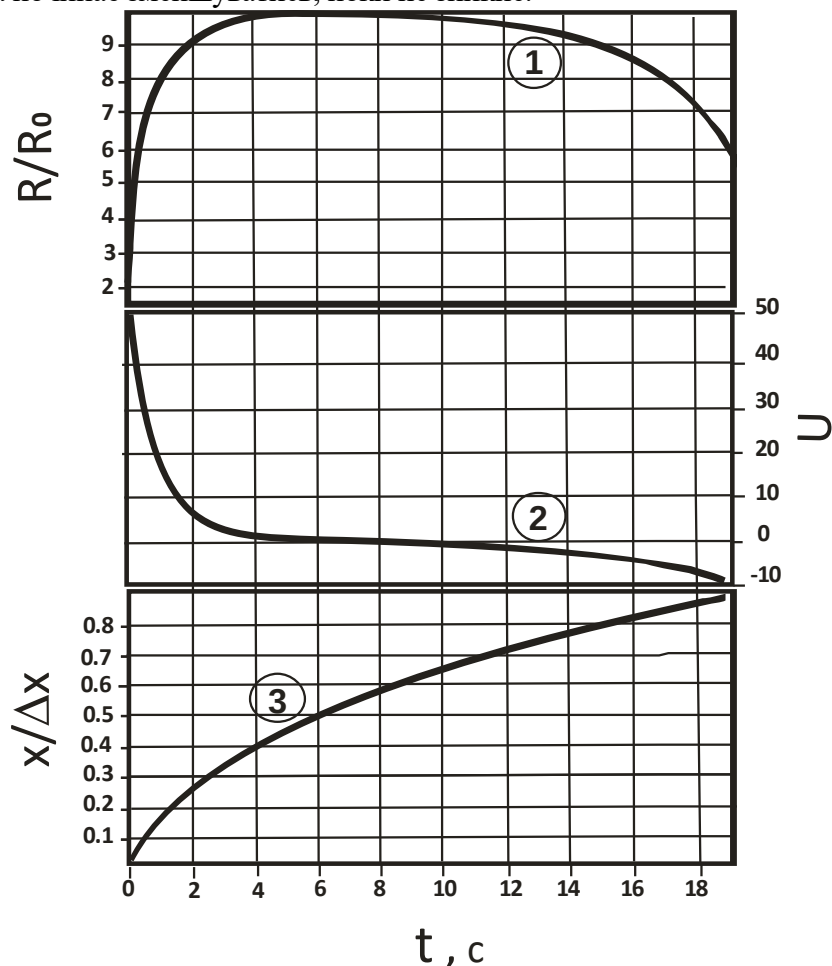


Рис. 3. Кінетика зміни розміру пори і її координати в процесі реакційної дифузії: графік 1 – залежність розміру пори від часу ($R_0 = 10^{-9}$ м); графік 2 – залежність пересичення по вакансіям в місці розташування пори від часу ($U = (c_v - c_v^{eq}) \cdot 10^8$); графік 3 – залежність положення пори у фазі відносно її лівої границі від часу (x - координата пори, Δx - ширина фази α).

Fig. 3. The void size change kinetics and void coordinate during the process of reaction diffusion: graph 1 - dependence size of void on time ($R_0 = 10^{-9}$ m); graph 2 - supersaturation of vacancies dependence on time at the place of void location ($U = (c_v - c_v^{eq}) \cdot 10^8$); graph 3 - dependence of void position in a phase (in relation to the left boundary of phase) on time (x - координата пори, Δx - width of phase α).

Розподіл в дифузійній зоні нерівноважних вакансій визначається ефективністю роботи їх джерел/стоків. В нашій моделі враховано існування джерел/стоків вакансії на границях фази α (міжфазні границі), та в об'ємі фази α (дислокації та міжзеренні границі). Параметрами, які характеризують ефективність дії джерел/стоків вакансій а тому впливають на кінетику пороутворення, є часи їх релаксації τ_{vb} і τ_{vg} (чим меншим є їх значення, тим ефективніше діють відповідні джерела/стоки). Результати моделювання показали, що швидкість росту пори суттєво залежить від параметрів, які характеризують роботу джерел/стоків вакансій τ_{vb} , τ_{vg} . Так, чим ефективніше працюють джерела/стоки вакансій в об'ємі фази, тим швидше буде збільшуватись розмір пори, при цьому залежність радіусу пори від часу досить добре відповідає математичному виразу $R^3 \sim t$ (рис.4).

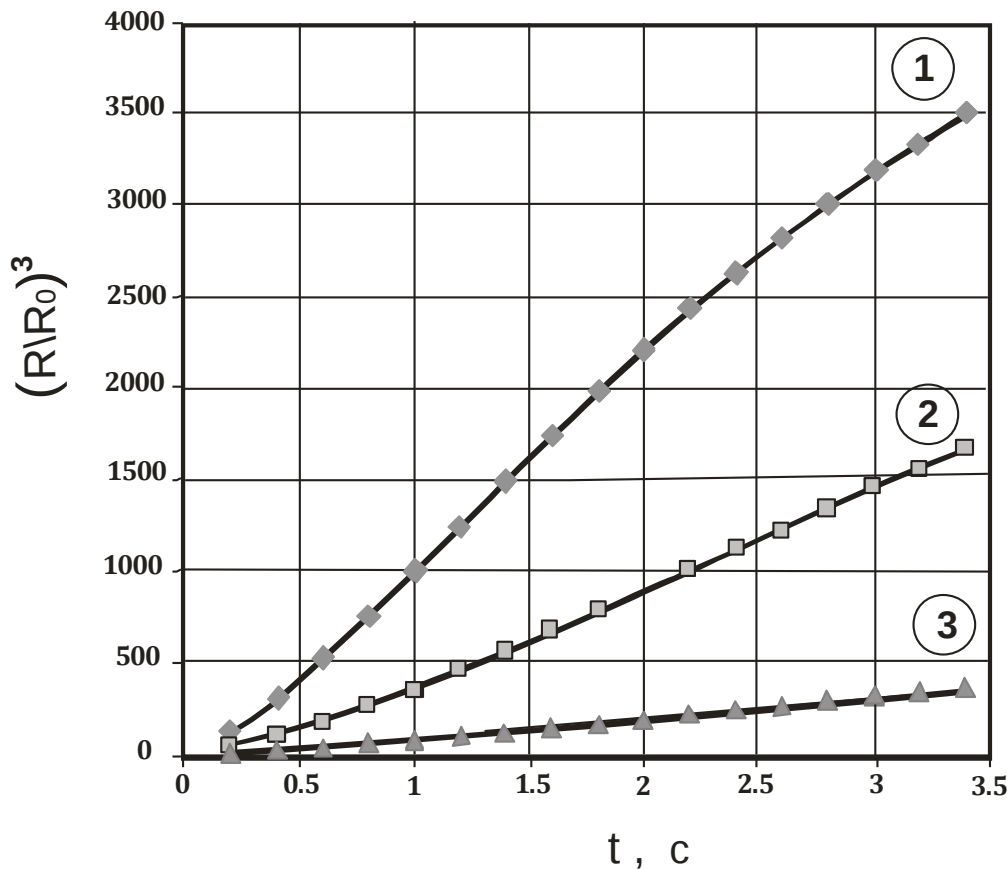


Рис. 4. Залежність розміру пори від часу.

Графік 1 – $\tau_{vg}=10^{-5}$ с; графік 2 – $\tau_{vg}=10^{-4}$ с; графік 3 – $\tau_{vg}=10^{-3}$ с

($R_0 = 10^{-9}$ м, $\tau_{vb}=10^{-2}$ с).

Fig. 4. The dependence of void size on time. Graph 1 – $\tau_{vg}=10^{-5}$ s; graph 2 – $\tau_{vg}=10^{-4}$ s; graph 3 – $\tau_{vg}=10^{-3}$ s ($R_0 = 10^{-9}$ m, $\tau_{vb}=10^{-2}$ s).

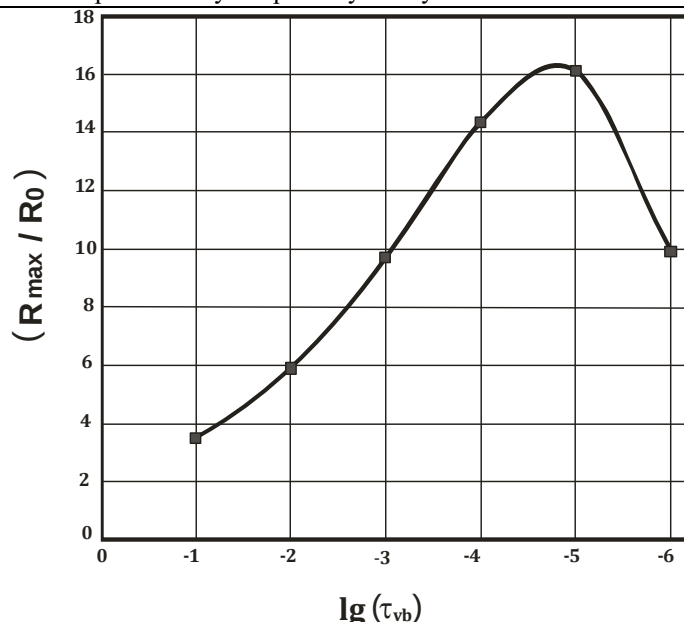


Рис. 5 Залежність максимального значення розміру пори від часу релаксації вакансій.
($\tau_{vb} = \tau_{vg}$, $R_0 = 10^{-9}$ м).

Fig. 5. The dependence maximal size of void on relaxation time of vacancies ($\tau_{vb} = \tau_{vg}$, $R_0 = 10^{-9}$ м).

Час релаксації вакансій також впливає на максимальний значення розміру пори. Оскільки розподіл вакансій у дифузійній зоні залежить не тільки від величин часів релаксації вакансій, але також і від τ_{vb}/τ_{vg} , то можливо в цьому криється причина немонотонного характеру отриманої залежності (Рис.5).

4. Висновки

Результати комп'ютерного моделювання показують, що на кінетику процесу пороутворення суттєво впливає ефективність роботи джерел/стоків вакансій. Чим краще вони працюють (чим меншими є значення параметрів τ_{vb} , τ_{vg}), тим швидше ростуть пори, при цьому існує лінійна залежність між кубом радіусу пори і часом, протягом якого триває її ріст. Максимальний розмір, якого досягає пора протягом часу свого існування (від початку її появи і до зникнення) також залежить від параметрів, які визначають роботу джерел/стоків вакансій в дифузійній системі.

Список використаної літератури:

1. Recent advances on electromigration in very-large-scale-integration of interconnects / K. N. Tu // Journal of Applied Physics. – 2003. – Vol. 94. – P. 5451 – 5473.
2. Choi W. J., Yeh E. C. C., Tu K. N. Mean-time-to-failure study of flip chip solder joints on Cu/Ni(V)/Al thin-film under bump metallization / W. J. Choi, E. C. C. Yeh, K. N. Tu // Journal of Applied Physics. – 2003. – № 90. – P. 5665 – 5671.
3. Gan H., Tu K. N. Polarity effect of electromigration on kinetics of intermetallic compound formation in Pb-free solder V-groove samples / H. Gan, K. N. Tu // Journal of Applied Physics. – 2005. – Vol. 97. – P. 063514.
4. Huang M., Zhou S., and Chen L. Stress relaxation and failure of Cu-3.0Ag-0.5Cu flip-chip solder bumps undergoing electromigration / M. Huang, S. Zhou, and L. Chen // J.Mater.Res.– 2014.– Vol.29.– №.21.– P. 2556-2564.
5. An R. Electromigration-induced intermetallic growth and voids formation in symmetrical Cu/Sn/Cu and Cu/Intermetallic compounds (IMCs)/Cu joints/ R. An, Y. Tian, R. Zhang, C. Wang // J Mater Sci:Mater.Electron – 2015. – Vol.26. – P. 2674-2681.

6. Гуров К.П., Гусак А.М. Описание взаимной диффузии в сплавах с произвольной мощностью стоков вакансий / К. П. Гуров, А. М. Гусак // Физика металлов и металловедение. – 1985. – Т.59, № 6. – С.1062-1066.
7. Гусак А. М. Линейный рост фаз и неравновесные вакансии / А. М. Гусак // Металлофизика (НАНУ). – 1992. – Т.14, № 9. – С.3-6.
8. Корнієнко С. В. Вплив джерел та стоків вакансій у материнській фазі на кінетику реакційної дифузії у бінарній системі / С. В. Корнієнко // Вісник Черкаського університету, серія фізико – математичні науки. – 2010. – № 185. – С.39 - 47.
9. Корниенко С. В. Модель реакционной диффузии в бинарной системе, учитывающая действие источников и стоков вакансий в материнских фазах / С. В. Корниенко // Металлофизика и новейшие технологии. – 2013. – Т.35, №12. – С.1685-1696
10. Корниенко С. В., Гусак А. М. Влияние источников и стоков вакансий на кинетику реакционной диффузии в бинарной системе / С. В. Корниенко, А. М.Гусак // Металлофизика и новейшие технологии. – 2015. – Т.37, №10, – С.1001-1016
11. Сторожук Н. В., Гусак А. М. Конкуренция эффектов Киркендалла и Френкеля при взаимной диффузии / Н. В. Сторожук, А. М. Гусак // Металлофизика и новейшие технологии. – 2014. –Т. 36, № 3. – С. 367-374.
12. Zaporozhets T. V., Storozhuk N. V., Gusak A. M. Competition of Voiding and Kirkendall Shift during Compound Growth in Reactive Diffusion–Alternative Models / T. V. Zaporozhets, N. V. Storozhuk, A. M. Gusak // Металлофизика и новейшие технологии. – 2016. – Т. 38, № 10. – С. 1279-1292.

References:

1. Tu K. N. (2003). Recent advances on electromigration in very-large-scale-integration of interconnects. *Journal of Applied Physics*. 94, 5451-5473.
2. Choi W. J., Yeh E. C. C., Tu K. N. (2003). Mean-time-to-failure study of flip chip solder joints on Cu/Ni(V)/Al thin-film under bump metallization. *Journal of Applied Physics*. 90, 5665-5671.
3. Gan H., Tu K. N. (2005). Polarity effect of electromigration on kinetics of intermetallic compound formation in Pb-free solder V-groove samples. *Journal of Applied Physics*. 97, 063514.
4. Huang M., Zhou S., and Chen L. (2014). Stress relaxation and failure of Cu-3.0Ag-0.5Cu flip-chip solder bumps undergoing electromigration. *J.Mater.Res.* 29(21), 2556-2564.
5. An R. (2015). Electromigration-induced intermetallic growth and voids formation in symmetrical Cu/Sn/Cu and Cu/Intermetallic compounds (IMCs)/Cu joints. *J Mater Sci:Mater.Electron.* 26, 2674 – 2681.
6. Hurov K. P., Husak A. M. (1985). Description of mutual diffusion in alloys with arbitrary power of vacancy sinks. *Fyzyka metallov y metallovedenye (Physics of metals and Metallography)*. 59(6), 1062-1066.
7. Husak A. M. (1992). Linear phase growth and non-equilibrium vacancies. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii. (Physics of Metals and Advanced Technologies)*. 14(9), 3-6.
8. Kornienko S. V. (2010) Vplyv dzherel ta stokiv vakansii u materynskii fazi na kinetyku reaktsiinoi dyfuzii u binarnii systemi. *Visnyk Cherkaskoho universytetu, seriia fizyko – matematychni nauky. (Bulletin of Cherkasy University)*, 185, 39-47.
9. Kornienko S. V. (2013). Model of reaction diffusion in a binary system, taking into account the effect of sources and sinks of vacancies in the mother phases. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii. (Physics of Metals and Advanced Technologies)* 35(12), 1685-1696.
10. Kornienko S. V., Husak A. M. (2015). Influence of sources and sinks of vacancies on the kinetics of reaction diffusion in a binary system. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii. (Physics of Metals and Advanced Technologies)*, 37(10), 1001-1016.
11. Storozhuk N. V., Husak A. M. (2014). Competition of Kirkendall and Fraenkel effects during mutual diffusion. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. 36(3), 367-374.

12. Zaporozhets T. V., Storozhuk N. V., Gusak A. M. (2016). Competition of Voiding and Kirkendall Shift during Compound Growth in Reactive Diffusion–Alternative Models. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii. (Physics of Metals and Advanced Technologies)* 38(10), 1279-1292.

L. I. Kolisnyk

Master of Physics,

The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine

S. V. Kornienko

Candidate of physical and mathematical sciences, associate professor,
associate professor of the Department of Physics of Educational-Scientific Institute of Informational
and Educational Technologies,

The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine

semen@phys.cdu.edu.ua

MODELING OF VOID FORMATION DURING THE PROCESS OF REACTION DIFFUSION IN A BINARY SYSTEM

Summary. Numerous experiments demonstrate that processes of reaction diffusion are followed by void formation quite often. At the interdiffusion and reaction diffusion which happens on the vacancy atomic diffusion mechanism, the inequality of atoms fluxes is caused by their differential mobility, give rise to a directional flux of vacancies. This flux of vacancies causes an appearance of areas in a diffusion zone with supersaturation and deficiency in vacancies, where sinks / sources of non-equilibrium vacancies act. Dislocations, interphase and grain borders, microvoids may be sinks / sources of non-equilibrium vacancies. Therefore voids may be considered as a sinks of non-equilibrium vacancies that act in the area of a diffusion zone where there is vacancy supersaturation during modeling of reaction diffusion. The model of void formation for a binary system during the process of reaction diffusion is suggested. This model allows to investigate the kinetics of void growth, and their motion in a volume of sample. The model takes into account the effect of sources / sinks of non-equilibrium vacancies on void formation in different parts of diffusion zone. The numerical modeling has shown that the better work effectivity of vacancies sources/sinks, the more rapid growth of voids. At the same time the cube of void radius has linear dependence on time. Maximal size of void also depends on efficiency of vacancies sources / sinks.

Keywords: reaction diffusion, binary system, nonequilibrium vacancies, sources/sinks of vacancies, void formation.

Одержано редакцією 20.08.2018

Прийнято до друку 21.12.2018

ORCID: 0000-0001-8559 -0377

Т.Д.Внукова

Ведущий инженер,

Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина

shmatko@imp.kiev.ua

ORCID: 0000-0001-661- 6815

Ю.О.Вронська

Инженер 1 категории,

Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина

Vronska@ukr.net

ORCID: 0000-0001-627-4040

Н. В. Зайцева

Кандидат техн. наук, старший научный сотрудник,

отдел физики атомных транспортных процессов,

Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина

zaitseva@imp.kiev.ua

ORCID: 0000-0002-3087-2622

С. М. Захаров

Кандидат физ.-мат. наук, старший научный сотрудник,

отдел физики атомных транспортных процессов,

Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина

zakharov@imp.kiev.ua

ORCID: 0000-0001-7015-1662

Ю. А. Ляшенко

Доктор физ.-мат. наук, доцент,

директор учебно-научного института информационных и образовательных технологий,
Черкасский национальный университет имени Богдана Хмельницкого, Черкассы, Украина,urico@ukr.net

ORCID: 0000-0002-5752-4417

И. О. Шматко

Кандидат техн. наук, старший научный сотрудник,

отдел физики атомных транспортных процессов,

Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина

igorshmatko989@gmail.com

УДК 539.232+544.023.26+544.344.9

DOI: 10.31651/2076-5851-2018-1-29-37

PACS 61.10.Nz, 81.65.Mq, 61.72.S-,

81.40.Gh, 81.40.Np

ВЛИЯНИЕ ЛЕГИРОВАНИЯ ЖЕЛЕЗОМ СПЛАВОВ НИКЕЛЬ – МОЛИБДЕН НА ПАРАМЕТРЫ ИХ ОКИСЛЕНИЯ

Экспериментально исследовано влияние легирования железом на скорость окисления и жаростойкость сплавов Ni-Mo в зависимости от концентрации железа. Методами термогравиметрии и рентгенодифракционного анализа показано, что эффект влияния добавок до 20 мас. % железа на сопротивление окисляемости сплавов никель-молибден не носит прямой зависимости от количества лигатуры. Установлено, что 5% добавка железа обеспечивает максимальную жаростойкость Ni-Mo сплавов. Определено, что эффективному повышению сопротивляемости окислению сплавов никель-молибден способствуют добавки

железа в количествах до 15 мас. %. Добавка больше 15 мас. % железа приводит к отрицательному влиянию на жаростойкость Ni-Mo сплавов. Анализ проведен с учетом конкуренции образования оксидов MoO_2 , NiO и Fe_2O_3 в поверхностных слоях сплавов.

Ключовые слова: Ni-Mo сплав, Fe легирование, образование оксидов металлов, жаростойкость сплавов, термогравиметрия, рентгенодифракционный анализ.

1. Введение

Сплавы на никель-молибденовой основе с добавками железа, хрома, вольфрама широко применяются в промышленности в качестве жаропрочных и жаростойких материалов [1, 2]. Жаростойкость бинарных сплавов Ni –Mo, содержащих до 15% Mo, была исследована [3] в интервале температур 1073-1473 К. Показано, что добавки Mo понижают стойкость никеля к окислению. В [4] установлено, что только при содержании около 30 % массы Mo жаростойкость сплава превышает эту характеристику для чистого никеля. Известно также [5, 6], что добавки железа до 10% способствуют повышению окалиностойкости никель-молибденовых сплавов.

Целью работы есть экспериментальное исследование влияния различных концентраций железа на сопротивление окислению сплавов Ni-Mo, построение кинетических кривых окисления пяти сплавов различного концентрационного состава. Экспериментальные исследования опытных образцов проведены методами термогравиметрии и рентгенодифракционного анализа.

2. Исследование окисления сплавов Ni-Mo с замещающими добавками Fe

Материалы и методика эксперимента

В настоящей работе исследовано влияние частичной замены никеля железом на окисление сплава никель-30%молибдена. Составы исследованных сплавов на основе никеля приведены в Таблице 1.

Таблица 1

Составы исследованных сплавов на основе никеля.

Сплав	Содержание элемента, % масс.	
	Mo	Fe
1 НМ	28	0
2 НМ	30	5
3 НМ	30	10
4 НМ	30	15
5 НМ	30	20

Кинетика окисления указанных сплавов исследована методом термогравиметрии на приборе «Derivatograph MOM» [7] в интервале температур 1073-1473 К.

Рентгенографическое исследование окислов, обнаруженных на исследованных сплавах, проведено на дифрактометре ДРОН-1 с Fe-K_α излучением.

3. Результаты и их обсуждение

В результате анализа изменения массы образцов сплавов 1 НМ-4 НМ от времени окисления установлено, что процесс окисления сплава 1 НМ в интервале температур 1323-1473 К подчиняется закону квадратичной параболы. Этот результат коррелирует с данными [4]. Добавки железа изменяют закономерность окисления сплавов никель-молибден. Окисление сплавов 2-4 в интервале 1223-1473 К уже описывается степенным законом:

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^n = K\tau, \quad (1)$$

где $n=2,5$, τ - время окисления, Δm - изменение массы образца при окислении, S - площадь образца, K - константа окисления.

Зависимости изменения массы образцов сплавов 1 НМ-4 НМ от времени окисления, представленные в двойных логарифмических координатах, носят линейный характер.

Типичные зависимости $\lg \frac{\Delta m}{S} - \lg \tau$ для температуры 1423 К приведены на Рис.1. Из указанных зависимостей для исследованного интервала температур определены константы окисления сплавов 1-4 (см. Табл. 2).

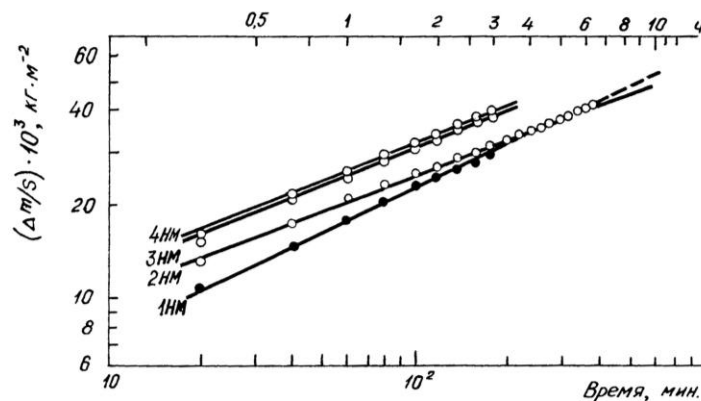


Рис. 1. Зависимости изменения массы сплавов 1 НМ – 4 НМ от времени окисления при 1423 К.

Fig. 1. Dependences of mass change of 1 НМ – 4 НМ alloys on time of oxidization at 1423 К.

Таблица 2

Значения констант окисления для сплавов 1-4 в интервале температур 1223-1473 К.

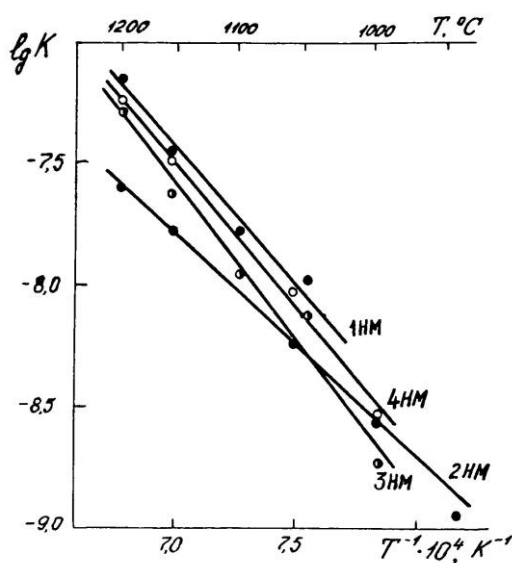
Т, К ↓ Сплав →	К · 10 ⁸			
	кг ^{2,5} · м ⁻⁵ · с ⁻¹			
	1 НМ	2 НМ	3 НМ	4 НМ
1223	-	0.11	-	-
1273	-	0.28	0.18	0.26
1323	1.05	0.56*	0.74	0.93*
1373	1.66	-	1.11	-
1423	3.64	1.66	2.35	3.32
1473	7.27	2.49	5.27	5.91

*- при 1333 К.

По данным таблицы 2 построены зависимости K для исследованных сплавов от температуры T , представленные на рис. 2. Легко заметить, что данные зависимости могут быть описаны уравнением:

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (2)$$

где K_0 - предэкспоненциальный множитель, а E - температурный коэффициент скорости процесса окисления. Значения K_0 и E , определенные из этих зависимостей по методу наименьших квадратов, приведены в Таблице 3. Там же приведены коэффициенты корреляции (r) зависимости (2) с экспериментальными данными.



А

Рис. 2. Температурные зависимости постоянной скорости окисления сплавов 1НМ 4НМ.

Fig. 2. Temperature dependences of constant-speed of oxidization of alloys 1НМ 4НМ.

Таблица 3

Значения предэкспоненциального множителя K_0 , температурного коэффициента скорости окисления E и коэффициента корреляции линейной зависимости $\lg K=f(T^{-1})$.

Сплав	K_0	E , кДж/моль	R
1 НМ	2,51	213	0,992
2 НМ	0,10	185	0,997
3 НМ	28,18	246	0,987
4 НМ	24,55	240	0,997

Кинетика окисления сплава 5 НМ при 1223 К описывается тем же степенным законом, как и других сплавов с добавками железа. Для этого сплава $K = 0,94 \cdot 10^{-8} \cdot \text{кг}^{2,5} \text{ м}^{-5} \cdot \text{с}^{-1}$ при 1223 К. Однако в интервале 1073-1173 К процесс окисления сплавов 2 НМ-5 НМ протекает довольно неравномерно. На начальной стадии окисление идет с высокой скоростью, затем устанавливается постоянная скорость окисления. Через некоторое время наблюдается новый участок повышенной скорости окисления, после чего вновь регистрируется участок с более низкой постоянной скоростью окисления. Изменения скорости прироста массы образцов периодически повторяются во время окисления.

Сложные кинетические кривые окисления сплавов 2 НМ-5 НМ в указанном интервале температур не спрямляются в координатах $\lg \frac{\Delta m}{S} - \lg \tau$, в связи с чем математическое описание их затруднено.

При окислении сплава 5 НМ выше 1223 К кинетические кривые также имеют довольно сложный вид. Типичная кривая окисления сплава 5 НМ представлена на рис. 3. На данной кривой приблизительно после $1,2 \cdot 10^3$ с окисления наблюдается пик, связанный с резким возрастанием массы образца и последующим её уменьшением. Дальнейшее увеличение массы образца идет более плавно и после $7,2 \cdot 10^3$ с окисления опять происходит падение ее величины. Такой ход зависимости Δm от времени окисления также трудно описать каким-либо одним из известных законов.

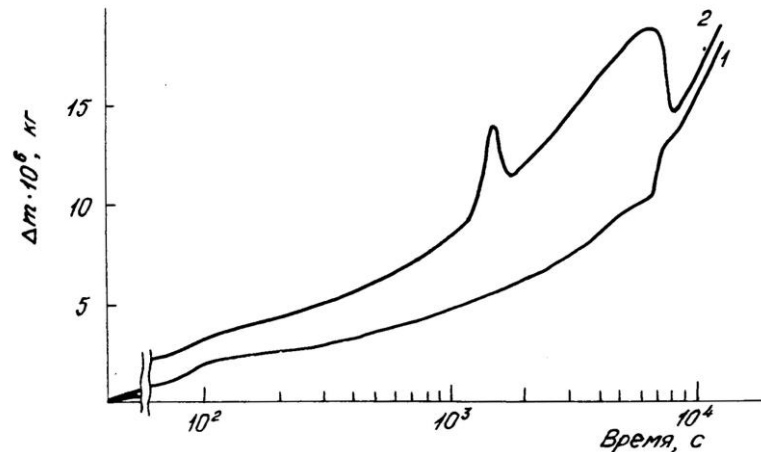


Рис. 3. Кинетические кривые окисления сплава 5 НМ при 1173 К – 1 и 1473 К – 2.

Fig. 3. Kinetic curves of oxidization of alloy 5 NM at 1173 K – 1 and 1473 K – 2.

Было установлено, что при взаимодействии исследованных сплавов с кислородом их поверхность покрывается слоем темно-серой окалины. Охлаждение сплавов сопровождается откалыванием окалины. В сплавах 1 НМ и 2 НМ окалина отстает от поверхности ровными слоями, сохраняющими форму образца. С повышением содержания железа в образце окалина отделяется фрагментами, дисперсность которых растет с концентрацией железа в сплаве. Под отколовшимся слоем наблюдается, по крайней мере, два рыхлых подслоя черного цвета.

Как верхний слой окалины, так и нижний, обладают ярко-выраженными ферромагнитными свойствами. При этом они проявляются значительно сильнее в сплавах с большим содержанием железа. В сплаве I окалина неферромагнитна.

На дифрактограммах отделившихся окислов, окислов, оставшихся на поверхности образцов и поверхности образцов, очищенных от окислов, наблюдаются рефлексы целого ряда соединений: NiO , Fe_2O_3 , FeMoO_3 , MoO_2 . Кроме того, по наличию некоторых рефлексов, не совпадающих с рефлексами других окислов, можно предположить присутствие в окисных слоях таких окислов, как Mo_4O_{11} , Mo_8O_{23} , Mo_9O_{26} , которые, как известно, образуются при повышенных температурах [8].

Интересно отметить, что привесы на единицу площади образца для сплавов, содержащих железо до 15%, в течение 1200 с. окисления выше, чем привесы на единицу площади для сплава 1 НМ (см. рис.1). Однако, после 2400 с окисления привесы на единицу площади для железосодержащих сплавов уже меньше, чем у сплава без железа. Это связано с тем, что закон окисления сплавов, содержащих железо, имеет показатель 2,5, тогда как сплав без железа окисляется по закону квадратичной параболы.

Благоприятное влияние добавок железа на жаростойкость сплавов Ni – Mo связано с участием железа в реакции:



Данная реакция препятствует накоплению рыхлого подслоя NiMoO_4 и способствует формированию защитного окисного слоя NiO , обеспечивающего повышенную жаростойкость исследованных сплавов.

Рентгеновские исследования также показали, что с повышением содержания железа в сплаве изменяется соотношение количества окислов NiO и Fe_2O_3 в пользу последнего.

По-видимому, соотношением количества этих окислов и наличием других окислов на поверхности исследованных сплавов определяются аномалии кинетики окисления сплавов 2 НМ-5 НМ в интервале 1073 – 1173 К, а также сплава 5 НМ выше 1223 К.

Наличие участков резкого возрастания скорости прироста массы образцов сплавов 2 НМ-5 НМ в интервале 1073 – 1173 К (рис.3) следует объяснить понижением скорости протекания реакции (3). Накопление рыхлого окисла NiMoO_4 обуславливает периодическое разрушение верхней защитной окисной пленки; вследствие чего наблюдается временное ускорение окисления исследованных сплавов.

Аномалии в окислении сплава 5 НМ выше 1223 К (рис.3) обусловлены двумя факторами. С повышением температуры возрастает скорость образования летучего окисла молибдена MoO_3 по схеме:



Большое количество железа приводит к существенному понижению количества NiO , обладающего защитными свойствами [9]. В результате снижается прочность защитного окисного слоя, который прорывается избытком MoO_3 . В момент прорыва пленки проявляется рост массы образца, связанный с интенсификацией окисления. Улетучивание MoO_3 ведет к снижению прочности. На холодных деталях прибора Derivatograph были обнаружены полупрозрачные игольчатые кристаллы соединения, идентифицированного рентгеновским способом как MoO_3 . В работе [9], где исследовано окисление соединения Ni_4Mo , показано, что под слоем NiO вследствие реакции MoO_2 с кислородом образуется MoO_3 , который, реагируя с закисью никеля NiO , образует молибдат никеля NiMoO_4 :



Авторы [4, 5] синтезировали NiMoO_4 , путем нагревания смеси MoO_3 , и NiO выше 823 К. Необходимо заметить, однако, что в настоящей работе подслои NiMoO_4 не обнаружены в сплавах, содержащих железо. Это подтверждает данные работы [9], где в сплавах с добавками железа также не был обнаружен NiMoO_4 . Вероятнее всего NiMoO_4 , в нашем случае, является промежуточным продуктом, который вступая в реакцию (3) с железом, образует соединение FeMoO_3 .

4. Выводы

Можно сделать вывод, что окисление никель-молибденовых сплавов с добавками железа протекает по следующей схеме. Вследствие более высокого сродства Mo к кислороду, чем у других компонентов сплавов [10], на начальных стадиях на поверхности сплава происходит в основном образование окислов Mo (главным образом MoO_2). В результате этого формируется подслои твердого раствора железа в никеле, практически свободный от молибдена. Дальнейшее взаимодействие с атмосферой приводит к окислению Ni и Fe с образованием NiO и Fe_2O_3 . MoO_2 также окисляется до MoO_3 . Затем идет реакция (5), продукт которой (NiMoO_4) участвует в реакции (3).

Легирование железом сплавов Ni-Mo оказывает различное влияние на их жаростойкость в зависимости от величины добавки железа. Оптимальной добавкой, обеспечивающей максимальную жаростойкость, оказывается 5% железа (табл. 2). Однако, скорость окисления

сплавов, содержащих до 15 % железа, остается ниже, чем двойного сплава. Добавка 20% железа дает уже отрицательный эффект.

Как указывалось выше, это связано с тем, что железо, активно участвуя в реакции (3), способствует восстановлению защитного слоя NiO, разрушающегося в результате реакции (5). Когда же добавка железа превышает 15 %, заметно возрастает количество окисла Fe₂O₃ по сравнению с количеством окисла NiO. В результате скорость реакций (3) и (5) существенно снижается.

Следовательно, с целью повышения жаростойкости двойных сплавов Ni-Mo целесообразно их легирование добавками железа в количествах до 15 %.

Список использованной литературы:

1. Gleeson B. High-temperature corrosion of metallic alloys and coatings / B. Gleeson // *Materials Science and Technology*. – 2013. – Vol. 1. – P. 173–228. – DOI: [10.1002/9783527603978.mst0407](https://doi.org/10.1002/9783527603978.mst0407)
2. Химушин Ф. Ф. Жаропрочные стали и сплавы / Ф. Ф. Химушин. – М. : Металлургия, 1969. – 749с.
3. Preece A. The high temperature oxidation of some cobalt-base alloys / A. Preece, G. Lucas // *J. Inst. Metals*. – 1952-1953. Vol. 81, № 4. – P. 219–227.
4. Brenner S. S. Oxidation of iron-molybdenum and nickel-molybdenum alloys / S. S. Brenner // *J. Electrochem. Soc.* – 1995. – Vol. 102, №1. – P.7–15. – DOI: [10.1149/1.2429990](https://doi.org/10.1149/1.2429990)
5. Лашко Н. Ф. Особенности окисления никелевых жаропрочных сплавов, содержащих молибден / Н. Ф. Лашко, Г. М. Глезер // *Защита металлов*. – 1972. – Т. 8, №6. – С. 654–659.
6. Гончаров О. Ю. Оценка состава окалины на железо-молибденовых сплавах / О. Ю. Гончаров, Ф. З. Гильмутдинов // *Физика и химия обработки материалов*. – 2010. – Т. 3. – С. 74–78. – Режим доступа : <https://elibrary.ru/item.asp?id=14804562>
7. Ларионов Л. Н. Жаростойкость сплавов системы кобальт-вольфрам / Л. Н. Ларионов, В. Ф. Мазанко, В. В. Омеляненко, В. М. Тышкевич, О. А. Шматко // *Защита металлов*. – 1975. – Т.12, №6. – С. 710–713.
8. Smith J. V. Fink Inorganic Index to the 'Powder Diffraction File'(1966) / American Society for Testing and Materials, J. V. Smith, W. L. Fink. – American Society for Testing and Materials.
9. Ruedl E. Structural study of alloys Ni₄Mo oxidized at high temperatures / E. Ruedl, T. Sasaki, A. A. Pizzini // *J. de Microscopie et de Spectroscopie Electroniques*. – 1977. – Vol. 2, № 6. – P. 537–551.
10. Бенар Ж. Окисление металлов. Теоретические основы / Ж. Бенар. – М.: Металлургия, 1968. – 499 с.

References

1. Gleeson B. (2006). High temperature corrosion of metallic alloys and coatings. *Materials science and technology*, 1, 173–228. DOI: [10.1002/9783527603978.mst0407](https://doi.org/10.1002/9783527603978.mst0407)
2. Khimushin F. F. (1969). *Heat resistant steels and alloys*. Moscow: Metallurgiya (in Russ.)
3. Preece A., & Lucas, G. (1952). The high-temperature oxidation of some cobalt-base and nickel-base alloys. *Journal of the Institute of Metals*, 81(4), 219.
4. Brenner S. S. (1955). Oxidation of iron molybdenum and nickel-molybdenum alloys. *Journal of The Electrochemical Society*, 102(1), 7-15. DOI: [10.1149/1.2429990](https://doi.org/10.1149/1.2429990)
5. Lashko N. F., Glezer G. M. (1972). Features of the oxidation of nickel superalloys containing molybdenum. *Zashchita metallov*. (in Russ.), 8(6), 654–659.
6. Goncharov O. Yu., Gil'mutdinov F. Z. (2010). Evaluation of the composition of scale on iron-molybdenum alloys. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. (in Russ.), 3, 74–78. Retrieved from: <https://elibrary.ru/item.asp?id=14804562>
7. Larikov L. N., Mazanko V. F., Omel'yanenko V. V., Tyshkevich V. M., Shmatko O. A. (1975). Heat resistance of alloys of cobalt-tungsten system. *Zashchita metallov*. (in Russ.), 12(6), 710–

713.

8. American Society for Testing and Materials, Smith, J. V., & Fink, W. L. (1966). Fink Inorganic Index to the Powder Diffraction File (1966). American Society for Testing and Materials.
9. Ruedl, E., Sasaki, T., Pizzini, S. (1977). Structural Study of the Alloy Ni 4 Mo Oxidized at High Temperatures. *J. Microsc. Spectrosc. Electron.* (France), 2(6), 537-551.
10. Benard J. (1968). *Oxidation of metals. Theoretical basis*. Moscow: Metallurgiya (in Russ.)

T. D. Vnukova

Lead Engineer,

G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine

shmatko@imp.kiev.ua

Ju. A. Vronskaja

First category engineer,

G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine

Vronska@ukr.net

N. V. Zaytseva

Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher,

Department of Physics of Atomic Transport Processes,

G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine

zaitseva@imp.kiev.ua

S. M. Zakharov

Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Senior Researcher,

Department of Physics of Atomic Transport Processes, G. V. Kurdyumov Institute for Metal

Physics of the N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine

zakharov@imp.kiev.ua

Yu. O. Lyashenko

Doctor of physical and mathematical sciences, Associate Professor,

Director of Educational and Scientific Institute of Information and Educational Technologies,

The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,

urico@ukr.net

I. O. Shmatko

Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher,

Department of Physics of Atomic Transport Processes, G. V. Kurdyumov Institute for Metal

Physics of the N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine

igorshmatko989@gmail.com

INFLUENCE OF A DOPING BY IRON OF NICKEL - MOLYBDENIUM ALLOYS ON PARAMETRES OF THEIR OXIDIZING

Summary. *Influence of alloying by iron on rate of oxidization and heat-resistance of Ni- Mo alloys depending on the concentration of iron has been experimentally investigated.*

On the diffractograms of detached oxides, oxides that remained on the surface and surfaces of samples that were cleaned from oxides are observed reflexes of a number of oxides: NiO, Fe₂O₃, FeMoO₃, MoO₂. The X-rayed researches showed that with the increase of iron concentration in the alloy the amount of NiO and Fe₂O₃ oxides changes in favor of the last. Presumably, interrelation of these oxides amounts and presence of other oxides on the surface of investigated alloys determine the anomalies of the alloys oxidization kinetics.

The presence of areas of a sharp increase in the mass gain rate of samples of Ni-Mo alloys with iron additives in the range of 1073 - 1173 K should be explained by a decrease in the reaction rate of iron with NiMoO₄, which leads to the formation of a mixture of NiO and FeMoO₃. The accumulation of loose NiMoO₄ oxide stipulates periodic destruction of the overhead protective oxide film, as a result of which a temporary acceleration of the oxidation of the studied alloys is observed.

It is taken into account that the oxidation of Ni-Mo alloys with iron additives flows according to the following scheme. Due to the higher affinity of Mo to oxygen than that of other components of the alloys, mainly MoO₂ is formed on the alloy surface at the initial stages. As a result, an underlayer of a solid solution of iron in nickel, practically free of molybdenum, is formed. Further interaction with the atmosphere leads to the oxidation of Ni and Fe with the formation of NiO and Fe₂O₃. MoO₂ is also oxidized to MoO₃. Then there is the reaction of NiO and MoO₃, the product of which is NiMoO₄. Most likely NiMoO₄ is an intermediate product, which as a result of reaction with iron forms FeMoO₃.

When the addition of iron exceeds 15%, the amount of Fe₂O₃ oxide increases visibly compared with the amount of NiO oxide. As a result, the rate of reactions leading to the formation of FeMoO₃ is significantly reduced. Consequently, in order to increase the heat resistance of Ni-Mo double alloys, it is sensible to alloy them with iron in amounts of up to 15%.

Thus, using the methods of thermogravimetry and X-ray diffraction analysis, it was shown that the effect of additives is up to 20 mass % iron on the resistance to oxidation of nickel-molybdenum alloys is not directly dependent on the amount of ligature. It is established that 5% iron additive provides maximum heat resistance of Ni-Mo alloys. It was determined that an effective increase in the resistance to oxidation of nickel-molybdenum alloys is promoted by the addition of iron in amounts up to 15 mass %. Addition of more than 15 mass % leads to a negative effect on the heat resistance of Ni-Mo alloys.

Keywords: doping, oxidizing, Ni-Mo alloys, Fe doping, oxide formation, heat resistance, thermogravimetry, XRD analysis.

Одержано редакцією 02.09.2018

Прийнято до друку 24.12.2018

ORCID: 0000-0001-627-4040

Н. В. Зайцева

Кандидат техн. наук, старший научный сотрудник,
отдел физики атомных транспортных процессов,
Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина

ORCID: 0000-0002-6544-7677

А. К. Кузник

Ведущий инженер
Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина
shmatko@imp.kiev.ua

ORCID: 0000-0001-7015-1662

Ю. А. Ляшенко

Доктор физ.-мат. наук, доцент,
директор учебно-научного института информационных и образовательных технологий,
Черкасский национальный университет имени Богдана Хмельницкого, Черкассы, Украина,
urico@ukr.net

ORCID: 0000-0002-5752-4417

И.О. Шматко

Кандидат техн. наук, старший научный сотрудник,
отдел физики атомных транспортных процессов,
Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина
igorshmatko989@gmail.com

ORCID: 0000-0002-5055-9051

О.А. Шматко

Доктор техн. наук, профессор, главный научный сотрудник,
отдел физики атомных транспортных процессов,
Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина,
mailto:shmatko@imp.kiev.ua

УДК 539.232+544.023.26+544.344.9

DOI: 10.31651/2076-5851-2018-1-38-49

PACS 61.10.Nz, 81.65.Mq, 61.72.S-,
81.40.Gh, 81.40.Np

ВЛИЯНИЕ ЧАСТИЧНОЙ ЗАМЕНЫ ВОЛЬФРАМА МОЛИБДЕНОМ НА ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ НИКЕЛЬ-ХРОМ-ВОЛЬФРАМ

Показано влияние добавок железа на окислительную стойкость сплавов никеля с добавками молибдена, вольфрама и железа, что приводит к ряду аномалий в кинетике процесса их окисления. В работе экспериментально исследовано влияние частичной замены вольфрама молибденом на окислительную стойкость сплавов никеля, содержащих около 14-15 мас. % хрома и около 5 мас. % железа. Проведено исследование шести сплавов с различной концентрацией добавок. В качестве эталонного исследован бинарный сплав Ni – 35 мас. % W. Содержание хрома и железа в сплавах лежит в интервале 14,1-15,4% и 5% соответственно, а концентрация Mo увеличивается, в то время как концентрация W уменьшается. Суммарная концентрация Mo и W составляет 12,9 – 14,1 мас. %. Из исследованных сплавов, содержащих хром, лучшей окислительной стойкостью обладает сплав, который содержит 15,4 мас. % Cr, 5,7 мас. % W, 7,7 мас. % Mo и 5,1 мас. % Fe. При 1473 К скорость окисления этого сплава ниже, чем у прочих. Хром в количествах более 15% оказывает благоприятное воздействие на окислительную стойкость сплавов на основе никеля. Установлена оптимальная для повышения окислительной стойкости исследованных сплавов добавка железа в количестве около 5 мас. %.

Ключові слова: Ni-Mo-W-Cr сплав, Fe легирование, образование оксидов металлов, жаростойкость сплавов, окалиностойкость, рентгенодифракционный анализ.

1. Введение

В качестве жаропрочных и жаростойких материалов в промышленности широко применяются сплавы на никелевой основе с добавками различных элементов [1]. В исследовании влияния добавок железа на окалиностойкость сплавов никеля с 28 – 30 мас. % молибдена [2] обнаружен ряд аномалий в кинетике процесса их окисления. Установлено, что оптимальной, в плане повышения окалиностойкости, данных сплавов является добавка железа в количестве около 5 мас. %.

Целью данной работы есть исследование влияния добавок вольфрама, молибдена и железа на окалиностойкость и жаропрочность сплавов никель-хром являющихся, как известно, основой целого ряда промышленных жаростойких и жаропрочных сплавов [1,3].

2. Исследование окисления сплавов Ni-Mo-W-Cr с замещающими добавками Fe

Материалы и методика эксперимента

Исследуем влияние частичной замены вольфрама молибденом на окалиностойкость сплавов никеля, содержащих около 14 -15 мас. % хрома и около 5 мас. % железа. В качестве эталонного используем бинарный сплав Ni – 35 мас. % W. Реальные составы исследованных сплавов представлены в Таблице 1. Содержание хрома и железа в сплавах 3-6 лежит в интервале 14,1-15,4% и 5% соответственно, а концентрация Mo увеличивается, в то время как концентрация W уменьшается. Суммарная концентрация Mo и W составляет 12,9 – 14,1 мас. %.

Таблица 1

Составы исследованных сплавов на основе никеля

№ сплава	Содержание элементов, % массы			
	Cr	W	Mo	Fe
1	-	35	-	-
2	-	26,9	-	5,3
3	14,9	11,3	1,6	5
4	15,1	8,6	4	5,1
5	15,4	5,7	7,7	5,1
6	14,1	3,6	10,5	5

Кинетика окисления указанных сплавов исследована термогравиметрическим методом в интервале температур 1223-1473 К в течение времени $\tau = (10,8-21,6) \cdot 10^3$ с (3 – 6 часов).

Рентгеновские исследования выполнены в Fe K_{α} излучении. Получены дифрактограммы отделившихся оксидов и окислов, оставшихся на поверхности образца (т.е. верхнего и внутреннего слоев).

На основе экспериментальных кинетических кривых окисления построены зависимости $\frac{\Delta m}{S}$ от $\sqrt[3]{\tau}$, $\tau / \frac{\Delta m}{S}$ от $\frac{\Delta m}{S}$, носящие линейный характер для случаев, когда кинетика процесса описывается законами квадратичной параболы, кубической параболы и линейно-параболическим законом, соответственно, S и m – площадь поверхности и масса образца, τ – время окисления. Из данных зависимостей по методу наименьших квадратов и по значению коэффициента корреляции (r) оценена степень соответствия экспериментальных данных линейной зависимости.

3. Результаты и их обсуждение

Сплав 1.

Кинетика окисления сплава 1 при 1223 К описывается в течение всего времени окисления линейно-параболическим законом (закон Эванса):

$$\frac{1}{K_P} \left(\frac{\Delta m}{S} \right)^2 + \frac{1}{K_L} \left(\frac{\Delta m}{S} \right) = \tau \quad (1)$$

Об этом свидетельствует линейный характер зависимости $\tau / \frac{\Delta m}{S}$ от $\frac{\Delta m}{S}$ (зависимость a на Рис. 1), из которой можно легко рассчитать значения констант параболического (K_P) и линейного (K_L) компонентов кинетической кривой окисления.

При более высоких температурах на кинетических кривых окисления наблюдаются участки резкого возрастания скорости прироста массы образцов (зависимости b и c на Рис. 2) с последующим плавным ее понижением. После этого изменение массы образцов со временем становится близким к линейному. Приблизительно после $10,5 \cdot 10^3$ с окисления снова наблюдаются такие же участки. Кинетика окисления данного сплава на начальной стадии до момента появления этих участков подчиняется закону Эванса (зависимости c и d на рис. 2). Из зависимостей b и c , приведенных на Рис. 2, также видно, что абсолютная величина изменения массы образца и длительность временного интервала до того момента, когда процесс окисления становится линейным, возрастают с повышением температуры.

При температуре 1323 К на кинетической кривой окисления наблюдаются периодические отклонения от начального хода кривой в сторону снижения массы (зависимость d на Рис. 2). Если не учитывать эти отклонения, то кинетическая кривая до $7,2 \cdot 10^3$ с практически описывается законом Эванса (зависимость b на Рис. 1). Далее скорость окисления понижается.

Значения констант K_P и K_L приведены в таблице 2.

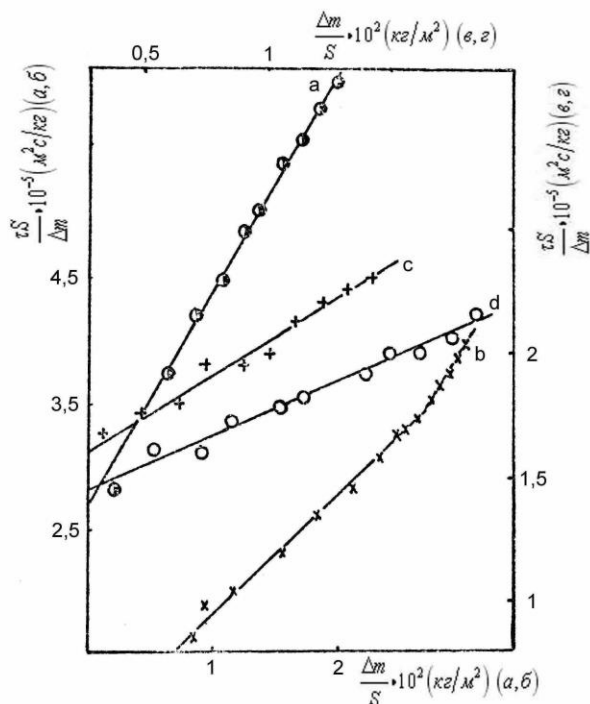


Рис. 1. Зависимости $\tau S/\Delta m$ от $\Delta m/S$ для сплава 1 при температурах: 1223 К (a), 1273 К (b), 1323 К (c), 1373 К (d).

Fig. 1. Dependences $\tau S/\Delta m$ on $\Delta m/S$ for an alloy 1 at temperatures : 1223 К (a), 1273 К (b), 1323 К (c), 1373 К (d).

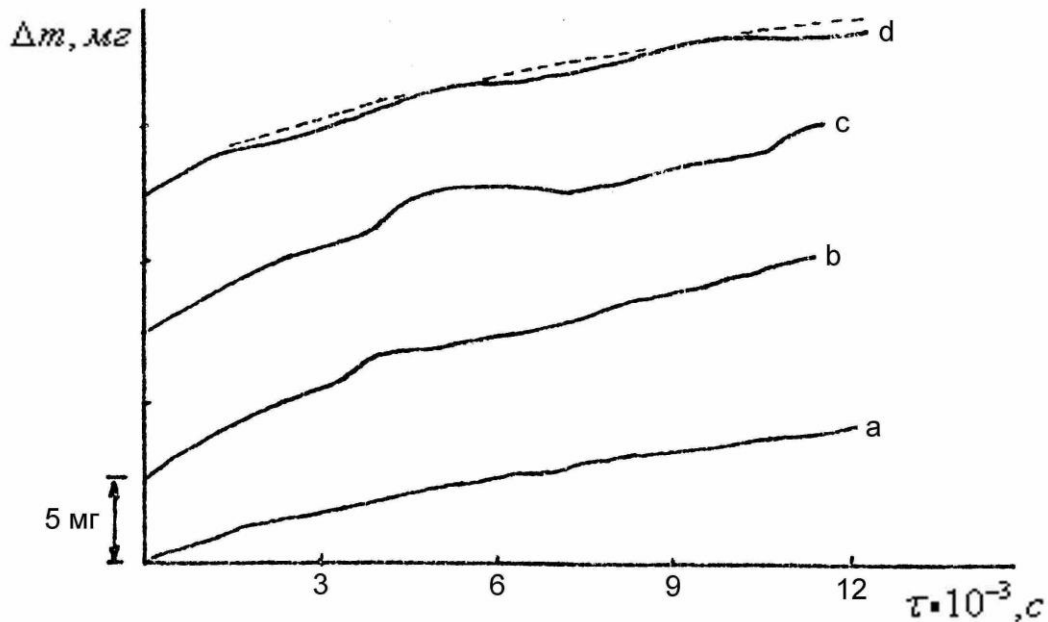


Рис. 2. Кинетические кривые окисления сплава 1 при температурах: 1223 К (a), 1273 К (b), 1323 К (c), 1373 К (d). Нуль для кривых b, c и d смещен от начала координат.

Fig. 2. Kinetic oxidization curves of alloy 1 at temperatures : 1223 K (a), 1273 K (b), 1323 K (c), 1373 K (d). Zero for the curves of b, c and d are displaced from the beginning of coordinates.

Сплав 2.

В интервале температур 1223-1473 К кинетика окисления сплава 2 подчиняется закону квадратичной параболы:

$$\left(\frac{\Delta m}{S}\right)^2 = K_p \tau \quad (2)$$

Зависимости $\frac{\Delta m}{S}$ от $\sqrt{\tau}$ для этого сплава при разных температурах представлены на

Рис. 3. Из этих зависимостей получены значения констант окисления, приведенных в Таблице 2. На основании полученных данных построена зависимость $\lg K_p$ от T^{-1} , представленная на Рис. 4. Линейный характер зависимости позволяет описать ее уравнением:

$$K_p = K_o \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (3)$$

где K_o – предэкспоненциальный множитель, а E – температурный коэффициент скорости процесса окисления.

По методу наименьших квадратов рассчитаны значения K_o и E , а также рассчитан коэффициент корреляции r экспериментальных данных с зависимостью $\lg K_p = f(T^{-1})$. В этом случае $K_o = 32,36 \cdot 10^4 \text{ кг}^2 \cdot \text{м}^{-4} \cdot \text{с}^{-1}$, $E = 311,7 \text{ кДж/моль}$ и $r = 0,999$.

Следует отметить, что при температуре 1373 К после $10,8 \cdot 10^3 \text{ с}$ окисления на кинетической кривой регистрируется ускорение процесса окисления, обусловленное разрывом окисной пленки.

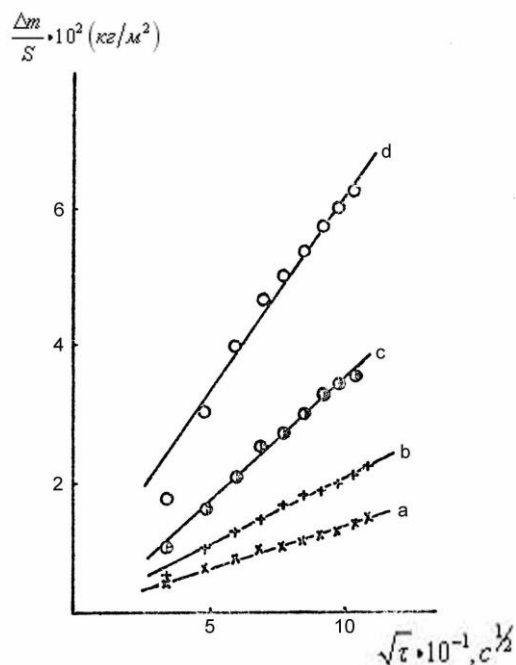


Рис. 3. Зависимости $\Delta m/S$ от $\sqrt{\tau}$ для сплава 2 при температурах: 1223 К (a), 1273 К (b), 1323 К (c), 1373 К (d).

Fig. 3. Dependences $\tau S/\Delta m$ on $\sqrt{\tau}$ for an alloy 2 at temperatures : 1223 К (a), 1273 К (b), 1323 К (c), 1373 К (d).

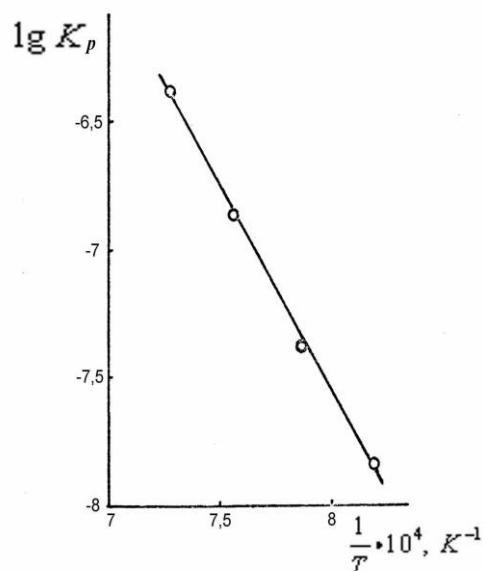


Рис. 4. Зависимость $\lg K_p$ от T^{-1} для сплава 2.

Fig. 4. Dependences $\lg K_p$ on T^{-1} for an alloy 2.

Таблица 2

Значения констант окисления (K_p , K_L), коэффициента корреляции экспериментальных данных с кинетическими законами окисления (r) и времени окисления (τ), в течение которого соблюдается соответствующий закон.

Сплав №	T, К	$K_p \cdot 10^8$, $\text{кг}^2 \text{м}^{-4} \text{с}^{-1}$	$K_L \cdot 10^5$, $\text{кгм}^{-2} \text{с}^{-1}$	r	τ , с
1	1223	5,68	0,38	0,995	12000
1	1273	16,7	0,69	0,986	До 3600
1	1323	11,72	0,47	0,998	До 7200
1	1373	23,36	0,76	0,979	До 4200
2	1223	1,46	-	0,995	12000
2	1273	4,2	-	0,994	12000
2	1323	14,1	-	0,997	12000
2	1373	41,2	-	0,988	12000
3	1373	-	0,163	0,999	После 1200
3	1423	-	0,249	0,998	После 6900
3	1473	-	0,467	0,999	После 3900
4	1373	5,16	-	0,997	12000
4	1423	39,1	-	0,997	До 4800
4	1473	14,1	4,83	0,998	До 3600
5	1373	14,4	0,88	0,997	До 8400
5	1423	16,8	1,06	0,996	До 8400
5	1473	93,6	-	0,997	До 10800
6	1373	11,8	1,97	0,999	12000
6	1423	49,7	1,57	0,990	До 8400
6	1473	130	-	0,997	12000

Сплав 3.

Окисление сплава 3 в интервале температур 1373-1473 К на начальных стадиях протекает весьма медленно. Из-за малых привесов установить закон окисления не представляется возможным. Затем процесс окисления резко ускоряется и кинетическая кривая окисления на данном участке носит ярко выраженный сигмаидальный характер (зависимость на Рис. 5). Эта стадия окисления связана, по-видимому, с фазовым превращением, происходящим в окисной пленке [4]. Однако время, после которого процесс окисления начинает резко ускоряться, не имеет четко выраженной зависимости от температуры. Если при 1373 К процесс ускорения окисления наблюдается в одном из экспериментов сразу после нескольких минут окисления, то при 1423 К это время составляет 3900 с, а при 1473 К – 1200 с.

В дальнейшем кинетика окисления подчиняется линейному закону:

$$\left(\frac{\Delta m}{S} \right) = K_L \tau \quad (4)$$

Константы окисления приведены в Таблице 2. Зависимость $\lg K_L$ от T^{-1} описывается уравнением (3). При этом $K_o = 9,046 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$ и $E = 177,6 \text{ кДж/моль}$. Значение коэффициента корреляции $r = 0,992$.

Окисление по линейному закону свидетельствует об отсутствии защитных свойств окисной пленки. Таким образом, сплав 3 низко жаростоек.

Сплав 4.

Кинетика окисления сплава 4 при температуре 1373 К подчиняется закону квадратичной параболы в течение всего времени окисления. На Рис. 6 представлена зависимость (a) $\frac{\Delta m}{S}$ от $\sqrt{\tau}$, которая носит линейный характер. С повышением температуры окисления по истечении первого часа наблюдается замедление процесса окисления. При 1423 К в течение 4800 с кинетика окисления описывается законом квадратичной параболы (зависимость b на Рис. 6). Подобный результат получен и при 1473 К. В этом случае, однако, на начальной стадии процесс окисления подчиняется закону Эванса (зависимость c на Рис. 6).

В Таблице 2 даны значения констант K_P и K_L для сплава 4 при разных температурах для указанных интервалов времени. Там также приведены значения коэффициента корреляции r экспериментальных данных с соответствующими уравнениями (1) и (2).

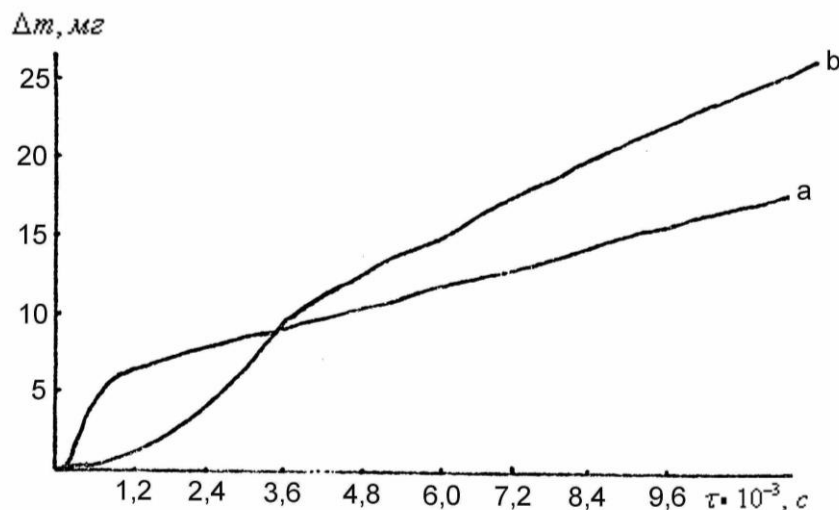


Рис. 5. Кинетические кривые окисления сплава 3 при температурах: 1373 К (a), 1473 К (b).

Fig. 5. Kinetic oxidization curves of alloy 3 at temperatures: 1373 K (a), 1473 K (b).

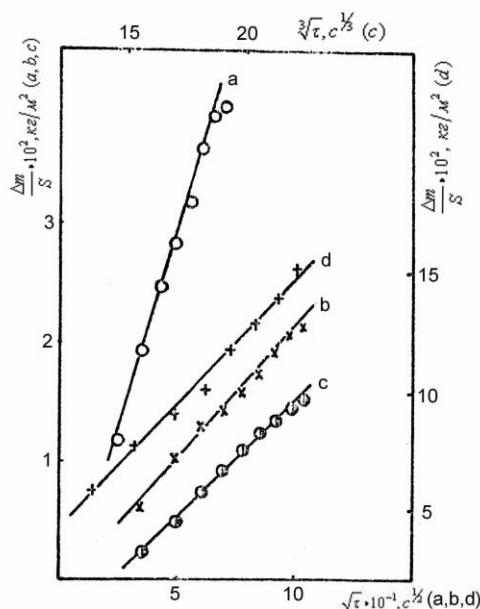


Рис. 6. Зависимости $\Delta m/S$ от $\sqrt{\tau}$ для сплава 4 при температурах: 1373 К (a), 1423 К (b) и для сплава 5 при 1473 К до $10,8 \cdot 10^3$ с (c), после $10,8 \cdot 10^3$ с (d).

Fig. 6. Dependences $\Delta m/S$ on $\sqrt{\tau}$ for an alloy 4 at temperatures: 1373 K (a), 1423 K (b) and for an alloy 5 at temperature 1473 K up to $10,8 \cdot 10^3$ s (c), after $10,8 \cdot 10^3$ s (d).

Сплав 5.

Полностью описать кинетические кривые окисления сплава 5 одним из известных законов в течение $12 \cdot 10^3$ с окисления не удастся. Начальная стадия окисления при 1373 и 1423 К до 8400 с описывается законом Эванса (зависимости a на Рис. 7 и b на Рис. 8). Затем процесс окисления замедляется, а через некоторое время возрастает. На Рис. 8 приведены: зависимость Δm от τ (a) и зависимость $\tau / \frac{\Delta m}{S}$ от $\frac{\Delta m}{S}$ (b) при 1423 К. Видно, что отклонение от закона Эванса (зависимость b на Рис. 8) соответствует точке С на кинетической кривой окисления, начиная с которой обнаруживается замедление окисления (зависимость a на Рис. 8). Последующее возрастание скорости окисления указывает на то, что в целом кинетика процесса подчиняется во времени различным кинетическим законам.

При температуре 1473 К на начальной стадии кинетика окисления описывается законом квадратичной параболы. На Рис. 6 представлена зависимость (d) $\frac{\Delta m}{S}$ от $\sqrt{\tau}$. Спустя $10,8 \cdot 10^3$ с окисления наблюдается, как и при более низких температурах, замедление окисления. Зависимость $\left(\frac{\Delta m}{S} - \frac{\Delta m_o}{S} \right) (m_o - \text{начальная масса})$ от $\sqrt[3]{\tau - \tau_o}$, где $\tau_o = 10,8 \cdot 10^3$ с и $\frac{\Delta m_o}{S} = 9,65 \cdot 10^{-2}$ кг·м⁻² носит линейный характер, в связи с чем кинетика окисления на этой стадии может быть описана кубическим законом:

$$\left(\frac{\Delta m}{S} \right)^3 = K_L \tau \quad (5)$$

В этом случае $K_o = 1 \cdot 10^{-14}$ кг³ · м⁻⁶ · с⁻¹ и $r = 0,996$. В Таблице 2 приведены значения констант K_P и K_L , а также коэффициенты корреляции r экспериментальных данных с уравнениями (1) и (2).

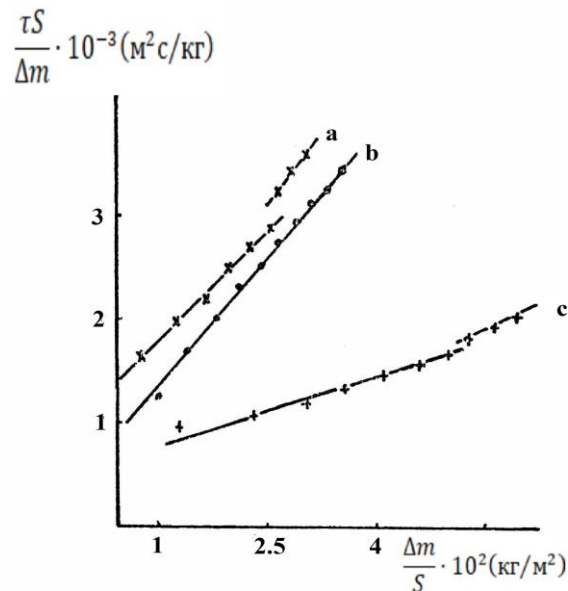


Рис. 7. Зависимости $\tau S/\Delta m$ от $\Delta m/S$ для сплава 5 при 1373 К (a) и для сплава 6 при температурах: 1373 К (b), 1423 К (c).

Fig. 7. Dependences $\tau S/\Delta m$ on $\Delta m/S$ for an alloy 5 at temperature 1373 К (a) and for an alloy 6 at temperatures: 1373 К (b), 1423 К (c).

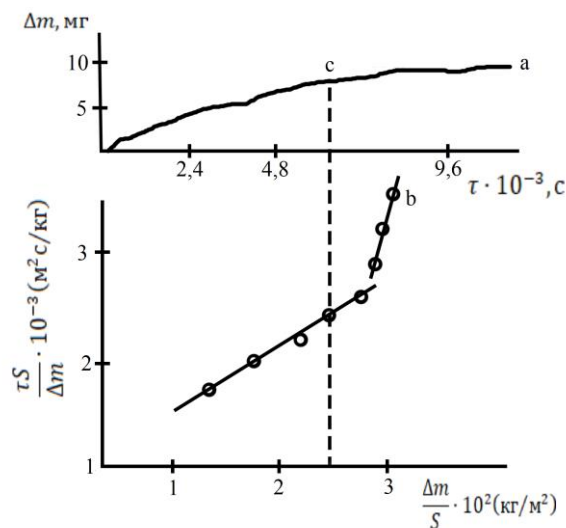


Рис. 8. Кинетическая кривая (a) и зависимость $\tau S/\Delta m$ от $\Delta m/S$ (b) для сплава 5 при 1423 К.

Fig. 8. Kinetic oxidization curves (a) and dependences $\tau S/\Delta m$ on $\Delta m/S$ (b) for an alloy 5 at temperature 1423 К

Сплав 6.

При температуре 1373 К кинетика окисления сплава 6 описывается законом Эванса в течение всего времени окисления (зависимость b на Рис. 7). Кинетика окисления при 1423 К согласуется с кинетикой окисления сплава 5 при данной температуре. В данном случае закон Эванса соблюдается лишь в течение $8,4 \cdot 10^3$ с, затем, как и для сплава 5, скорость окисления снижается (зависимость c на Рис. 7). С повышением температуры кинетика окисления изменяется и при 1473 К описывается законом квадратичной параболы. Значения констант окисления и коэффициента корреляции r даны в таблице 2.

Состав окалины.

На дифрактограммах сплава №1 наблюдаются только рефлексы окислов NiO и NiWO₄. В этом случае окалина откалывается от поверхности образца лишь при охлаждении от 1373 К. Соотношение интенсивностей рефлексов окислов NiO и NiWO₄ изменяется в пользу последнего с переходом от верхнего окисного слоя к нижнему (табл. 3). Верхний слой имеет темно-зеленый цвет, а подслой – светло-серый.

Таблица 3

Соотношение интенсивностей рефлексов (I) окислов NiO и NiWO₄ верхнего и нижнего слоев в сплаве 1.

	I _{NiO} при 1273 К	I _{NiWO₄} при 1373 К
Верхний	1,73	2,96
Нижний	0,208	0,166

Для сплава 2 верхний слой окалины (отделившийся от поверхности образца) состоит в основном из NiO и небольшого количества NiWO₄, а подслой состоит из смеси NiO и NiWO₄. Верхний слой имеет блестящий темно-серый цвет, а подслой – темно-коричневый. Рефлексы соединений железа не наблюдаются.

Согласно с данными рентгеновского анализа окисные слои обоих сплавов состоят из NiO и NiWO₄. Однако верхний слой в сплаве 2 толще, чем в сплаве 1 и содержание NiO в нем больше. Соотношение наиболее интенсивных рефлексов окисла NiO, образовавшегося в верхних слоях сплавов 2 и 1 при 1223 К в течение $10,8 \cdot 10^3$ с, составляет 3:1. Окалина сплава 2 ферромагнитна.

Конечный состав окисных слоев в сплавах 3-6 после $10,8 \cdot 10^3$ с окисления почти одинаков. В этих сплавах верхний слой окалины состоит в основном из NiO, а подслой из NiO и NiCr₂O₄. На дифрактограммах сплавов 3 и 4, содержащих более 8% W наблюдаются отдельные рефлексы таких соединений, как WO₃ и Cr₂WO₆.

4. Обсуждение результатов

В сплавах Ni-W в результате окисления вольфрама образуется ряд устойчивых окислов: WO₂, W₁₈O₄₉, W₂₀O₅₈, WO₃. Последний, по-видимому, формируется по реакции:



Выше 1273 К окисел WO₃ становится летучим [5]. Однако скорость улетучивания этого окисла в сплаве 1 значительно понижена из-за протекания реакций между NiO и WO₃, в результате которой образуется NiWO₄. Это соединение синтезировано в работе [6] путем нагрева смеси NiO и WO₃ при температуре 973 К.

Выше 1273 К образование WO₃ существенно интенсифицируется. С этим обстоятельством связан характерный ход кинетических кривых окисления сплава 1. Разрыв защитной окисной пленки NiO избытком WO₃ приводит к резкому возрастанию прироста массы образца, а последующее улетучивание WO₃ – к плавному падению зависимости Δm от времени окисления.

С уменьшением содержания вольфрама в сплаве 2 и с добавлением 5% железа верхний слой NiO становится более толстым и менее пористым, что способствует замедлению скорости окисления, процесс которого описывается законом квадратичной параболы.

Хром в количествах более 15% оказывает благоприятное воздействие на окалиностойкость сплавов на основе никеля [7]. При таких концентрациях вдоль оснований окалины формируется сплошной слой окисла Cr₂O₃, над которым располагается слой NiO с включением шпинели NiCr₂O₄ [8]. С этим, по-видимому, связано характерное для сплавов 4-6, содержащих хром, замедление процесса окисления после того, как сформировалась подобная

структура окисного слоя. Наличие в сплаве молибдена улучшает адгезию и стабильность окисной пленки при температурах выше 1273 К [9].

5. Выводы

В работе экспериментально исследовано влияние частичной замены вольфрама молибденом на окислостойкость сплавов никеля, содержащих около 14–15 mass. % хрома и около 5 mass. % железа. Проведено исследование шести сплавов с различной концентрацией добавок. В качестве эталонного изучен бинарный сплав Ni – 35 mass. % W. Содержание хрома и железа в сплавах 3–6 лежит в интервале 14,1–15,4% и 5% соответственно, а концентрация Mo увеличивается, в то время как концентрация W уменьшается. Суммарная концентрация Mo и W составляет 12,9 – 14,1 mass. %.

Из исследованных сплавов, содержащих хром, лучшей окислостойкостью обладает сплав 5, который содержит 15,4 мас. % Cr, 5,7 мас. % W, 7,7 мас. % Mo и 5,1 мас. % Fe. При 1473 К скорость окисления этого сплава ниже, чем у прочих. Кинетика его окисления описывается законом квадратичной параболы в течение 3 часов, а в дальнейшем – кубическим законом. При более же низких температурах подчиняется закону Эванса.

Хром в количествах более 15% оказывает благоприятное воздействие на окислостойкость сплавов на основе никеля. При таких концентрациях вдоль оснований окисной пленки формируется сплошной слой оксида Cr_2O_3 , над которым располагается слой NiO с включением шпинели NiCr_2O_4 . Показано, что в жаростойких сплавах никеля с концентрацией хрома около 15% оптимальным является содержание молибдена ~ 8% и вольфрама ~ 6%.

Установлена оптимальная для повышения окислостойкости исследованных сплавов добавка железа в количестве около 5 мас. %.

Список использованной литературы:

1. Gleeson B. High-temperature corrosion of metallic alloys and coatings / B. Gleeson // *Materials Science and Technology*. – 2013. – Vol. 1. – P. 173–228. – DOI: [10.1002/9783527603978.mst0407](https://doi.org/10.1002/9783527603978.mst0407)
2. Внукова Т. Д. Влияние добавок железа на процессы окисления сплавов на никель-молибденовой основе / Т. Д. Внукова, Ю. А. Вронская, Н. В. Зайцева, С. М. Захаров, Ю. А. Ляшенко, И. О. Шматко // *Вісник Черкаського університету. Серія «Фізико-математичні науки»*. – 2018. №1. – С. 30–37.
3. Химушин Ф. Ф. Жаропрочные стали и сплавы / Ф. Ф. Химушин. – М.: Металлургия, 1969. – 749с.
4. Гончаров О. Ю. Оценка состава окисной пленки на железо-молибденовых сплавах / О. Ю. Гончаров, Ф. З. Гильмутдинов // *Физика и химия обработки материалов*. – 2010. – Т. 3. – С. 74–78. – Режим доступа: <https://elibrary.ru/item.asp?id=14804562>.
5. El-Dahshan M. E. The oxidation of nickel-tungsten alloys / M. E. El-Dahshan, D. P. Whittle, J. Stringer // *Corrosion Science*. – 1976. – Vol. 16, № 2. – P. 83–90. – DOI: [10.1016/0010-938X\(76\)90033-0](https://doi.org/10.1016/0010-938X(76)90033-0)
6. Лашко Н. Ф. Особенности окисления никелевых жаропрочных сплавов, содержащих молибден / Н. Ф. Лашко, Г. М. Глезер // *Защита металлов*. – 1972. – Т. 8, №6. – С. 654–659.
7. Гуц А. В. Жаростойкость сплавов на основе никеля / А. В. Гуц, Л. А. Панюшин, А. С. Тумарев // *Тр. Ленингр. Политехн. Ин-та*, – 1968, Т.1, №295. – С. 90–97.
8. Бенар Ж. Окисление металлов. Теоретические основы / Ж. Бенар. – М.: Металлургия, 1968. – 499 с.
9. Radavich J. E. High temperature materials / J. E. Radavich. – N.Y.: Wiley, 1959. – 520 p.

References

1. Gleeson B. (2006). High-temperature corrosion of metallic alloys and coatings. *Materials science and technology*, 1, 173–228. DOI: [10.1002/9783527603978.mst0407](https://doi.org/10.1002/9783527603978.mst0407)
2. Vnukova T. D., Vronskaja Ju. A., Zaytseva N. V., Zakharov S. M., Lyashenko Yu. O., Shmatko I. O. (2018). Influence of a doping by iron of nickel - Molybdenum alloys on parametres of their oxidizing. *Cherkasy University Bulletin: Physical and Mathematical Sciences*, (in Ukr.), 1
3. Khimushin F. F. (1969). *Heat resistant steels and alloys*. Moscow: Metallurgiya (in Russ.)
4. Goncharov O. Yu., Gil'mutdinov F. Z. (2010). Evaluation of the composition of scale on iron-molybdenum alloys. *Fizika i khimiya obrabotki materialov*. (in Russ.), 3, 74–78. Retrieved from: <https://elibrary.ru/item.asp?id=14804562>
5. El-Dahshan, M. E., Whittle, D. P., & Stringer, J. (1976). The oxidation of nickel-tungsten alloys. *Corrosion Science*, 16(2), 83–90. DOI: 10.1016/0010-938X(76)90033-0
6. Lashko N. F., Glezer G. M. (1972). Features of the oxidation of nickel superalloys containing molybdenum. *Zashchita metallov*. (in Russ.), 8(6), 654–659.
7. Guts A. V., Panyushin L. A., Tumarev A. S. (1968). Heat resistance of nickel based alloys. *Tr. Leningr. Politekhn. In-ta*, (in Russ.), 1(295), 90–97.
8. Benard J. (1968). *Oxidation of metals. Theoretical basis*. Moscow: Metallurgiya. (in Russ.)
9. Radavich J. E. (1959). *High temperature materials*. N.Y.: Wiley.

N. V. Zajtseva

Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher,
Department of Physics of Atomic Transport Processes, G. V. Kurdyumov Institute for Metal
Physics of the N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine
zajtseva@imp.kiev.ua

A. K. Kuzniak

Lead Engineer,
G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine
shmatko@imp.kiev.ua

Yu. O. Lyashenko

Doctor of physical and mathematical sciences, Associate Professor,
Director of Educational and Scientific Institute of Information and Educational Technologies,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
urico@ukr.net

I. O. Shmatko

Candidate of Technical Sciences, Senior Researcher,
Department of Physics of Atomic Transport Processes, G. V. Kurdyumov Institute for Metal
Physics of the N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine
igorshmatko989@gmail.com

O. A. Shmatko

Doctor of techn. Sciences, professor, Chief Researcher,
Department of Physics of Atomic Transport Processes,
G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine, Kiev, Ukraine,
<mailto:shmatko@imp.kiev.ua>

**INFLUENCE OF PARTIAL REPLACEMENT OF TUNGSTEN BY MOLYBDENUM
ON PROCESS OF OXIDATION OF ALLOYS NICKEL-CHROME-TUNGSTEN**

Summary. *Influence of additions of iron on oxidation resistance of nickel alloys with additions of molybdenum, tungsten and iron is shown which. This is leading to a number of anomalies in kinetics of process of their oxidation.*

Influence of partial replacement of tungsten with a molybdenum on oxidation resistance of nickel alloys, containing about 14 -15 mass. % chrome and about 5 mass. % iron was investigated in this work. A study of six alloys is undertaken with the different concentration of additions. The binary alloy of Ni - 35 mass. % W is studied as an etalon. Contents of chrome and iron in alloys 3-6 resides in the interval of 14,1-15,4% and 5% accordingly, and the concentration of Mo increases, while the concentration of W decreases. The total concentration of Mo and W makes 12,9 - 14,1 mass. %

From the investigated alloys that are containing chrome, the best oxidation resistance is possessed by an alloy 5, that contains 15.4 mass. % Cr, 5.7 mass. % W, 7.7 mass. % Mo and 5.1 mass. % Fe. At 1473 K the rate of oxidization of this alloy below, than at other. Kinetics of that oxidization is described by the law of quadratic parabola throughout 3 hours, and after that- by a cube law. At lower temperatures it obeys the Evans law.

Chrome in amounts more than 15% creates a beneficial effect oxidation resistance of nickel based alloys. At such concentrations the continuous layer of oxide of Cr₂O₃ is formed along the grounds of oxide over which the layer of NiO is situated with including spinels of NiCr₂O₄. It is shown that the concentration of molybdenum ~ of 8% and tungsten ~ of 6% is the most optimal in the heat-resistant nickel alloys with the concentration of chrome about 15% .

The optimal amount of iron for the increase of resistance of investigational alloys is set, in an amount about 5 mass. %.

Keywords:. Ni-Mo-W-Cr alloys, Fe doping, oxidizing, heat resistance, oxidation resistance, XRD analysis.

Одержано редакцією 18.09.2018

Прийнято до друку 23.12.2018

В. В. Морозович

Аспірант кафедри фізики,

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,

vladmorozua@gmail.com

ORCID: 0000-0001-8186-9354

Я. Д. Король

Кандидат фіз.-мат. наук, доцент,

директор навчально-наукового центру фізико-хімічних досліджень,

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,

yaking@ukr.net

ORCID: 0000-0001-7015-1662

Ю. О. Ляшенко

Доктор фіз.-мат. наук, доцент,

директор навчально-наукового інституту інформаційних та освітніх технологій,

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,

urico@ukr.net

УДК 621.762:669.715.29

DOI: 10.31651/2076-5851-2018-1-50-59

PACS 66.30.-h:, 81.05.bx:, 68.35.fx,

64.70.kd, 82.40.ck, 66.30.Ny

СТРУКТУРНИЙ СТАН ГАЛЬВАНООСАДЖЕНИХ ПРОШАРКІВ МІДІ*

Методами рентгенівського дифракційного аналізу досліджено мікроструктуру прошарків міді, що отримані електроосадженням міді в стаціонарному, реверсному імпульсному та стохастичному режимах на мідні підкладки. Встановлено суттєвий вплив форми струму на текстуру осаджених прошарків міді. Було встановлено, що більш просторово однорідну структуру має осад, що отриманий в реверсному імпульсному режимі електроосадження. За постійного струму електроосадження формуються кристали з більш дефектною структурою. За допомогою аналізу уширення дифракційних ліній визначено розміри областей когерентного розсіювання в прошарках, що отримані за різних режимів струму. Також встановлено, що після електролітичного осадження міді розмір зерен зменшується, порівняно з розмірами зерен в полікристалічній мідній підкладці.

Ключові слова: електроосадження, рентгеноструктурний аналіз, мідь, області когерентного розсіювання, дифрактограма.

1. Вступ

Детальне дослідження структурованих матеріалів у порівнянні з полікристалічними аналогами [1] виявили їх технологічні відмінності, що характеризуються особливими термодинамічними та механічними властивостями та структурно-фазовим складом. Мідні контакти, як правило, отримують шляхом електролітичного осадження. Тому отримання прошарків міді з однорідною та бездефектною структурою є важливою задачею в мікроелектроніці. Детальний опис теорії та технології стаціонарного режиму електроосадження приведено в науковій літературі, напр. [2]. Але електроосадження в стаціонарному режимі має ряд недоліків, зокрема нерівномірність товщини електроосаджених шарів. Застосування неоднорідних в часі режимів електроосадження [3-7], таких як імпульсний, коливальний, реверсивний (інверсний) режими електроосадження дозволяє уникнути недоліків стаціонарного режиму електроосадження.

* Статтю написано згідно з прикладною держбюджетною темою “Синтез наноструктурованих сплавів за осцилюючих напружень та їх застосування в новій технології з’єднання мікроелектронних компонентів” (номер державної реєстрації 0117U000577).

В роботах [8, 9] описано технологію застосування стохастичних режимів електроосадження та проведено порівняння їх застосування з іншими режимами. Встановлено особливості утворених текстур осаджених прошарків та досліджено вплив різних режимів осадження на наступну твердофазну реакцію мідь/олово.

Метою даної роботи є дослідження методами рентгенівського дифракційного аналізу структури електроосаджених в стаціонарному, реверсному імпульсному та стохастичному режимах прошарків міді, що отримані з застосуванням оригінального апаратно програмного комплексу (далі АПК) [10].

2. Метод отримання прошарків електроосадженої в неоднорідних часових режимах міді

Процес електроосадження проводився на підкладки міді розмірами 15×10 мм. Поверхні пластинок міді частково ізолювали таким чином, щоб забезпечити площу поверхні 1 см^2 . Пластинки міді, що використовувались для електроосадження та побудови поляризаційної кривої, проходили етап шліфування та полірування із використанням шліфувальних кругів (P180, P1200, P2400). Після полірування пластинки міді очищались в ультразвуковій ванні протягом 100 секунд. Після ультразвукової очистки пластинки міді піддавалися гомогенізуючому відпалу за температури 550°C протягом 2 годин в атмосфері аргону. Перед електроосадженням зразки додатково очищали за допомогою електрохімічного травлення в електроліті, витримуючи відстань між анодом і катодом 5 см. Зразок підтравлювався протягом 10 хвилин за напруги $U=0,21 \text{ В}$ (густина струму становила $j = 0,022 \text{ А/см}^2$). Потім пластинки міді промивалися під струменем води. На очищені пластинки міді попередньо осаджували прошарок міді в стаціонарному режимі за густини струму $j = 0,022 \text{ А/см}^2$ протягом 10 хвилин. Для електролітичного осадження був використаний електроліт складу $0,36\text{M CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 1,22\text{M H}_2\text{SO}_4$.

2.1. Побудова поляризаційної кривої

Відповідно до заданих умов електролізу (робоча площа зразків 10×10 мм) та відстань між катодом і анодом 5 см) у гальванодинамічному режимі зі швидкістю $0,02 \text{ В/с}$ було побудовано поляризаційну криву. Побудована поляризаційна крива характеризує осадження міді на мідні пластинки за заданої концентрації та температури електроліту та приведена на Рис. 1.

На основі побудованої поляризаційної кривої визначено інтервали напруг, що відповідають активному та дифузійному режиму електроосадження. Стаціонарні режими електроосадження проводилися за параметрами точок 1 та 2 на Рис. 1. Стохастичні режими електроосадження проводилися з застосуванням моделі генератора нелінійних коливань Чуа, коли нелінійні коливання напруги здійснювалися в околах точок 1 та 2 з випадковими неперервними переходами між ними [8]. В цьому випадку мінімальне значення напруги становило $0,17 \text{ В}$, максимальне $0,56 \text{ В}$. Біля першої ($0,24 \text{ В}$) та другої ($0,49 \text{ В}$) стаціонарних точок максимальні відхилення амплітуди коливань напруги становили $0,07 \text{ В}$ (див. Рис 2 а, в).

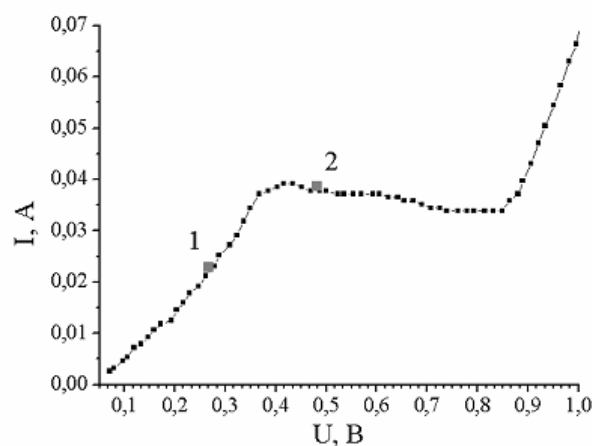


Рис. 1. Поляризаційна крива процесу електроосадження.
Fig. 1. Galvanodynamic polarization curve obtained at Cu electrodeposition.

Контроль осадження здійснювався за допомогою фіксації сумарного заряду. В проведених експериментах було обрано значення сумарного заряду $q = 86,54$ Кл. Із врахуванням виходу за струмом (експериментально встановлено, що для даного електроліту вихід за струмом становив близько 55 %) такий сумарний заряд відповідав масі осаду $m = 33$ мг, що в стаціонарних режимах електроосадження відповідає товщині приблизно до 100 мкм. Параметри електролітичного осадження в стохастичному, імпульсно реверсному та стаціонарному режимах електроосадження наведено в Таблиці 1.

Таблиця 1

Параметри електролітичного осадження

№	Режим осадження	Напруга U, В	Густина струму j, А/см ²	Час осадження, хв
Зразок 1	Стаціонарний №1	0,24 В	0,0113	110
Зразок 2	Стаціонарний №2	0,499 В	0,0431	47
Зразок 3	Повільний стохастичний ($t=1$ с) ($\chi_0 = 0,2$, $\alpha = 7$, $\beta = 10$ в моделі Чуа [8])	$U_{\min}=0,17$ В, $U_{\max}=0,56$ В, $U_{st}=0,49$ В, $U_{st}=0,24$ В	$j_{\min}=0,0138$, $j_{\max}=0,031$	55
Зразок 4	Швидкий стохастичний ($t=20$ мс) ($\chi_0 = 0,2$, $\alpha = 7$, $\beta = 10$ в моделі Чуа [8])	$U_{\min}=0,18$ В, $U_{\max}=0,56$ В, $U_{st}=0,49$ В, $U_{st}=0,25$ В	$j_{\min}=0,010$, $j_{\max}=0,042$	58
Зразок 5	Імпульсний реверсний (коефіцієнт заповнення $D=0,66$, $\tau = 3$ с)	-0,119 В +0,367 В	-0,0171 +0,0338	120

В кожному режимі електроосадження вносилися відповідні часові залежності напруги і вимірювалися відповідні значення сили струму. На Рис.2(а-е) приведено фрагменти часових залежностей напруги та струму в випадку неоднорідних стохастичних режимів.

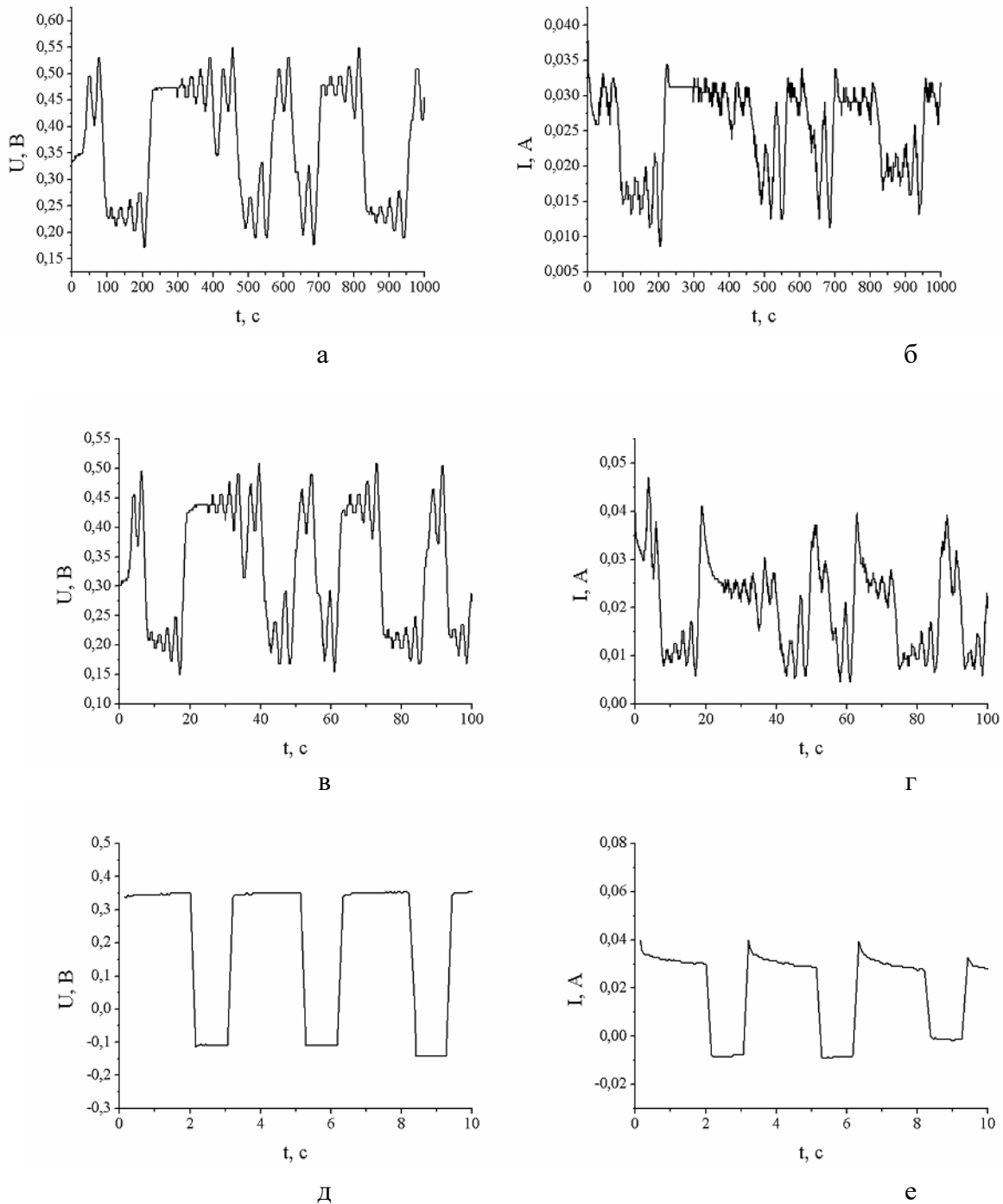


Рис.2. Фрагменти часових залежностей напруги та струму в випадку повільного стохастичного (а, б), швидкого стохастичного (в, г) та імпульсного реверсного (д, е) режимів електроосадження.

Fig. 2. Fragments of voltage and current time dependencies in the case of: а, б - slow stochastic; в, г - fast stochastic; д, е - pulsed reverse modes of electrodeposition.

Для реалізації стохастичних режимів електроосадження нами застосовувалися модель генератора Чуа, а саме, модель динамічної системи з поведінкою дивного атрактора [5-7]. Застосування цієї моделі дозволяє отримати неперервні переходи напруги електроосадження між двома стаціонарними режимами у випадкові моменти часу. Хід стохастичного процесу розраховувався спочатку методами математичного моделювання, як набір значень випадкової функції в послідовні моменти часу. Розрахований таким чином профіль випадкової функції

реалізувався в АПК в двох різних масштабах часу. Два відповідні стохастичні режими (повільний та швидкий) відрізнялися лише шкалою часу, в розглянутому випадку в 500 разів. Повільний стохастичний режим відповідав такій зміні напруги на електродах з часом, коли поляризація електродів відбувалася швидше зміни напруги в часі. В цьому випадку функціональні залежності напруг і сил струму пов'язані визначеною за стаціонарних умов поляризаційною кривою. І, навпаки, в режимі швидкого стохастичного режиму процес нестационарного електроосадження відбувався без такого підлаштування сили струму під миттєві значення напруг.

2.2. Процедура розрахунку уширення піків дифрактограм

Оцінка розмірів зерен здійснювалася по розширенню дифракційних ліній на дифрактограмах, що отримані від електроосаджених прошарків міді. Ширина піків обернено пропорційна кількості розсіюючих центрів вздовж даного напрямку [11]. Всі ці фактори дають вклади в розширення піків і, відповідно, дозволяють оцінити розміри кристалічних зерен осаду, що розраховується за відомою формулою Селякова - Шеррера [12]:

$$D = \frac{\lambda}{b \cdot \cos \theta} \quad (1)$$

де b – напівширина лінії, λ – довжина хвилі, θ – кут дифракції.

Крім того, оскільки, кожен кристаліт осаду може мати блочну структуру, то на підставі результату, отриманого за допомогою виразу (1), можна оцінити розміри областей когерентного розсіювання (ОКР).

3. Дослідження виготовлених зразків

Отримані зразки були досліджені на рентгенодифрактометрі ДРОН у монохроматичному $\text{FeK}\alpha$ -випромінюванні. В якості еталона Cu бралася дифрактограма відпаленого порошку міді (див. Рис. 3а).

Таблиця 2

Відносні інтенсивності дифракційних максимумів електроосаджених прошарків міді

Кристаліграфічні індекси сімейств атомних площин (індекси Міллера)	(111)	(200)	(220)	(311)	(222)
Зразок 1	100	34	74	35	10
Зразок 2	100	30	82	31	8
Зразок 3	100	36	44	32	11
Зразок 4	100	34	28	30	11
Зразок 5	37	9	100	20	6
Еталон (Відпалений порошок міді)	100	43	30	57	21
Еталон (Штрих-діаграма бази PDF-2)	100	43	17	16	5

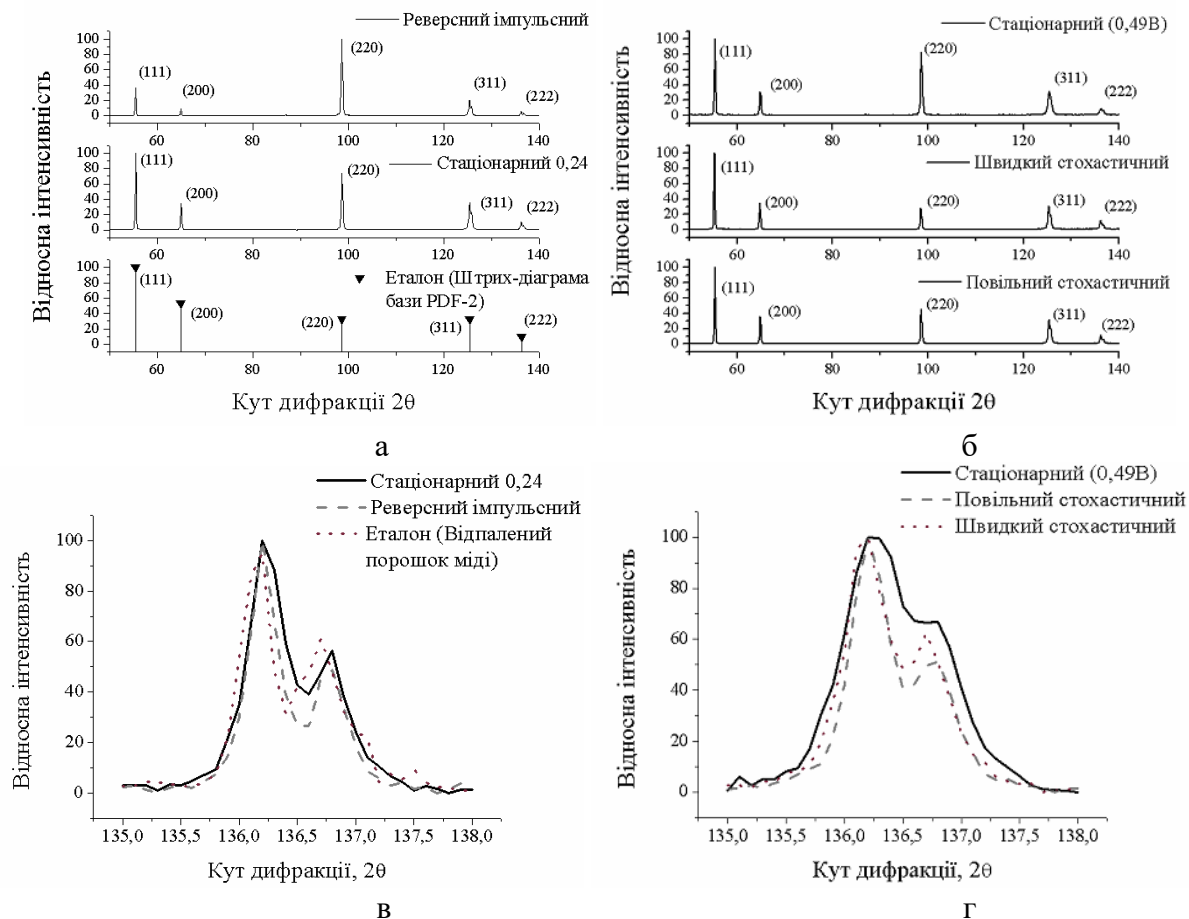


Рис. 3. Дифрактограми зразків міді, що електроосаджена у різних режимах за кутів дифракції 50°-140° (а, б) та 135°-138° (в, г).
 Fig. 3. Diffractograms of the samples with different modes of the copper electrodeposition for diffraction angles: a, b - 50°-140°; c, d - 135°-138°.

Якісний розгляд дифрактограм та аналіз даних таблиці 2 показує, що в умовах стохастичного режиму струму електроосадження формується близький до «полікристалічного» осад з незначною тенденцією до текстурування вздовж напрямку $\langle 110 \rangle$. При цьому, можна констатувати відсутність суттєвого впливу на орієнтаційні структурні характеристики частоти стохастичних коливань. У випадку осадження в стаціонарних умовах (постійний струм), незалежно від потенціалу катоду, текстура (110) осаду стає гострішою, що видно із збільшення відносної інтенсивності дифракційної лінії (220) міді. За імпульсного реверсного режиму електролітичний осад має яскраво виражену аксіальну текстуру вздовж кристалографічного напрямку $\langle 110 \rangle$ перпендикулярно до поверхні зразка. Можна припустити, що варіація параметрів (амплітуди і тривалості) імпульсів струму у прямому та зворотному напрямках, буде впливати на ступінь орієнтаційного впорядкування кристалітів міді.

Відомо, що субмікронні розміри кристалітів, мікронапруги та дефектна структура приводять до уширення дифракційних ліній зразка. На Рис.3в наведені нормовані по висоті максимуми (222) електролітичних осадів, що отримані за постійного струму осадження (Зразок 1), за реверсного імпульсного режиму у співставленні з еталоном (відпалений порошок міді). По ступеню «розщеплення» К-альфа дублету видно, що більш досконалу структуру має осад, що отриманий в реверсному імпульсному режимі. За постійного струму електроосадження формуються кристали з дефектною структурою.

В Табл. 3 подано інформацію про розраховані мікроструктурні характеристики зразків. При розрахунку розмірів ОКР допускалося, що мікронапруги в Зразках 1-5 відсутні.

Мікроструктурні характеристики зразків				
Назва	Кути дифракційних піків 2θ , град.	Напівширина B	Фізичне уширення β	Розмір ОКР D_{HKL} , нм
Еталон Cu	136,19	0,22		
Зразок 1	136,22	0,36	0.182	163,3
Зразок 2	136,24	0,58	0.408	72,9
Зразок 3	136,19	0,39	0.214	139,1
Зразок 4	136,15	0,37	0.15	198
Зразок 5	136,2	0,3	0.117	253,2

На Рис. 4 приведено гістограми розміру областей когерентного розсіювання Зразків 1-5.

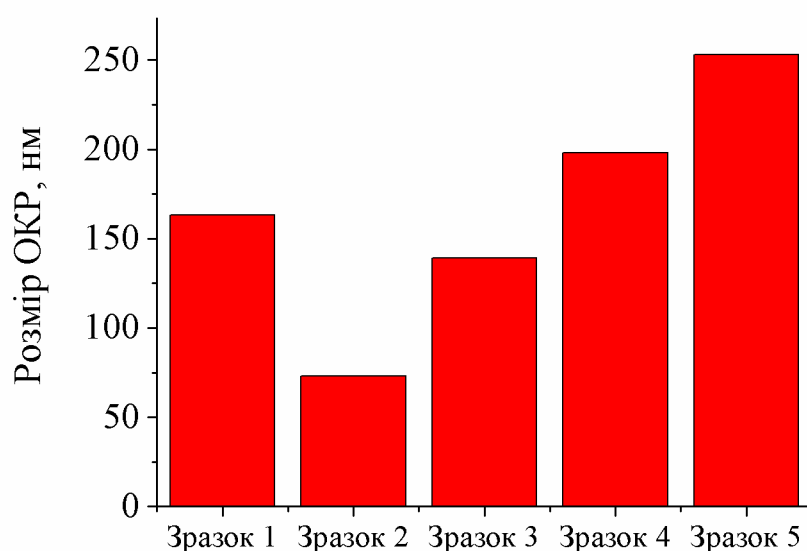


Рис. 4. Гістограма розмірів областей когерентного розсіювання Зразків 1-5.

Fig. 4. Histogram of coherent scattering regions of Samples 1-5.

З гістограм видно, що розміри ОКР в електроосаджених прошарках, що отримані з використанням імпульсного реверсного режиму, більші ніж за інших режимів (Рис. 4). Також встановлено, що після електролітичного осадження міді розмір зерен зменшується, в порівнянні з розмірами зерен в полікристалічній мідній підкладці.

Осад, що отриманий в стохастичних режимах електроосадження, має приблизно такі ж розміри ОКР, що й осад, отриманий в стаціонарному режимі нанесення за напруги 0.44 В, на відміну від інших режимів осадження.

4. Висновки

В роботі удосконалено технологію отримання прошарків електроосадженої в нестаціонарних режимах міді на мідні підкладки. Для контролю процесу електроосадження використано розроблений автоматизований програмно-апаратний комплекс [8].

Методами рентгенівського дифракційного аналізу досліджено вплив електроосадження в різних режимах на мікроструктуру поверхневих прошарків міді. Проведені розрахунки показали, що уширення дифракційних ліній від зразків, що отримані після електролітичного осадження міді на мідні пластинки, зв'язано зі зменшенням розмірів зерен.

Отримані результати рентгеноструктурного аналізу дозволяють зробити такі висновки: в умовах стохастичного струму формується близький до «полікристалічного» осад з незначною

тенденцією до текстування вздовж напрямку $\langle 110 \rangle$. У випадку осадження в стаціонарних умовах (постійний струм), незалежно від потенціалу катоду, текстура (110) осаду стає гострішою, що видно по збільшенню відносної інтенсивності дифракційної лінії (220) міді. За імпульсного реверсного режиму електролітичний осад має яскраво виражену аксіальну текстуру вздовж кристалографічного напрямку $\langle 110 \rangle$ перпендикулярно до поверхні зразка.

Список використаної літератури:

1. Glaiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure / H. Glaiter // *Acta Materialia*. – 2000. – Vol. 48. – P. 1-29. – DOI:10.1016/S1359-6454(99)00285-2
2. Бельський М. А. Електроосаждение металлических покрытий: Справочник / М. А. Бельський, А. Ф. Иванов // М.: Металлургия. – 1985. 292 с.
3. Popov K. I. Morphology of electrochemically and chemically deposited metals / K. I. Popov, S. S. Djokic, N. D. Nikolic, V. D. Jovic // Switzerland: Springer. – 2016. 379 p.
4. Медведев А. Импульсная металлизация печатных плат / А. Медведев, П. Семенов // Технологии в электронной промышленности. – 2005. – № 3. – С. 68-70. – Режим доступа: http://echemistry.ru/assets/files/stati/impulsnaya_metallizaciya_pp.pdf
5. Sheshadri B. S. The effect of alternating current on the morphology of electrodeposited copper electrodeposition and surface treatment / B. S. Sheshadri, H. V. Setty // *Electrodeposition and Surface Treatment*. – 1973. – Vol. 2, № 74. – P. 223-231. – DOI:10.1016/0300-9416(74)90036-4
6. Килимник А. Б. Электрохимические процессы на постоянном и переменном токе / А. Б. Килимник // Вестник ТГТУ. – 2008. – Т. 14, № 4. – С. 903-916. – Режим доступа: http://vestnik.tstu.ru/rus/t_14/pdf/14_4_015.pdf
7. Стевич З. Управление импульсным режимом в гальванотехнике / З. Стевич, М. Райчић-Вуясинович, З. Стоилькович // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2003. – № 5. – С. 51-52. – Режим доступа: <http://dspace.nbu.gov.ua/bitstream/handle/123456789/70700/15-StevichNEW.pdf?sequence=1>
8. Ніколенко Ю. В. Розробка та застосування апаратно-програмного комплексу у правлінні процесом електролітичного осадження міді в режимі стохастичних коливань / Ю. В. Ніколенко, В. А. Дідук, Я. Д. Король, Ю. О. Ляшенко // Вісник Черкаського університету. Серія «Фізико-математичні науки». – 2016. №1. – С. 27-29. – Режим доступа: <http://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/1372/1396>
9. Морозович В. В. Вплив попереднього оброблення міді на фазо- та пороутворення у твердофазних реакціях міді з циною / В. В. Морозович, А. Р. Гонда, Ю. О. Ляшенко, Я. Д. Король, О. Ю. Ляшенко, Ч. Чергати, А. М. Гусак // Металофізика та новітні технології. – 2018. – Т. 40, №12. – С. 1649-1673. – DOI:10.15407/mfint.40.12.1649
10. Тютенко В. М. Вплив SMAT обробки на структуру електроосаджених в стаціонарному, реверсному та стохастичному режимах прошарків міді / В. М. Тютенко, В. В. Морозович, В. А. Дідук, С. О. Колінько, Ю. О. Ляшенко // Вісник Черкаського університету. Серія «Фізико-математичні науки». – 2017. №1. – С. 63-78. – Режим доступа: <http://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/2334/2406>
11. Русаков А. А. Рентгенография металлов / А. А. Русаков // Московская типография №4, – 1976. – 475 с.
12. Штольц А. К. Рентгеновский анализ микронапряжений и размера областей когерентного рассеяния в поликристаллических материалах // А. К. Штольц, А. И. Медведев, Л. В. Курбатов // Екатеринбург: ГОУ-ВПО-УГТУ-УПИ. – 2005. – С. 1-23. – Режим доступа: <https://docplayer.ru/47621595-Rentgenovskiy-analiz-mikronapryazheniy-i-razmera-oblastey-kogerentnogo-rasseyaniya-v-polikristallicheskih-materialah.html>

References:

1. Glaiter H. (2000). Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *Acta Materialia*, 48, 1-29. – DOI:10.1016/S1359-6454(99)00285-2
2. Belenkyi M. A., Ivanov A. F. (1985). Electrodeposition of metal coatings: Handbook. Moscow: Metallurgy (in Rus).
3. Popov K. I. Djokic S. S., Nikolic N. D., Jovic V. D. (2016). Morphology of electrochemically and chemically deposited metals. Switzerland: Springer.
4. Medvedev A. A., Semenov S. (2005). Pulsed metallization of printed circuit boards. *Tekhnolohyy V Elektronnoi Promyshlennosti (Technology in the Electronic Industry)*, 3, 68-70. – Retrieved from http://echemistry.ru/assets/files/stati/impulsnaya_metallizaciya_pp.pdf
5. Sheshadri B. S., Setty H. V. (1973). The effect of alternating current on the morphology of electrodeposited copper electrodeposition and surface treatment. *Electrodeposition and Surface Treatment*, 2(74), 223-231. – DOI:10.1016/0300-9416(74)90036-4
6. Kilimnik A. B. (2008). Electrochemical processes on direct and alternating current. *Vestnik TGTU (Bulletin of TSTU)*, 14(4), 903-916. – Retrieved from http://vestnik.tstu.ru/rus/t_14/pdf/14_4_015.pdf
7. Stevich Z., Raychich-Vuyasinovich M., Stoilkovich Z. (2003). Control of impulse mode in electroplating. *Tekhnologiya i konstruirovaniye v elektronnoy apparature (Technology and design in electronic equipment)*, 5, 51-52. – Retrieved from <http://dSPACE.nbu.gov.ua/bitstream/handle/123456789/70700/15-StevichNEW.pdf?sequence=1>
8. Nikolenko Yu. V., Diduk V. A., Korol Ya. K., Lyashenko Y. O. (2016). Development and application of the hardware and software complex in the board by the process of electrolytic deposition of copper in the mode of stochastic oscillations. *Visnyk Cherkaskoho Universytetu. Seriya «Fizyko-Matematychni Nauky» (Bulletin of Cherkasy University. Series "Physics and Mathematics")*, 1, 27-29. – Retrieved from <http://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/1372/1396>
9. Morozovych V. V., Honda A. R., Lyashenko Yu. O., Korol Ya. D., Liashenko O. Yu., Cserháti C., and Gusak A. M. (2018) Influence of Copper Pretreatment on the Phase and Pore Formations in the Solid Phase Reactions of Copper with Tin. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 40(12): 1649—1673. – DOI:10.15407/mfint.40.12.1649
10. Tiutenko, V. M., Morozovych, V. V., Diduk, V. A., Kolinko, S., & Lyashenko, Y. O. (2018). The influence of SMAT processing on microstructure of copper films electroplated in steady-state, reversed impulse and stochastic regimes. *Cherkasy University Bulletin: Physical and Mathematical Sciences*, 1, 63-78. – Retrieved from <http://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/2334/2406>.
11. Rusakov A. A. (1971). X-ray of metals. Moscow: Moscow printing house (in Rus).
12. Shtol'ts A. K., Medvedev A. I., Kurbatov L. V. (2005). X-ray analysis of microstresses and the size of the regions of coherent scattering in polycrystalline materials. *Yekaterinburg: GOU-VPO-UTTU-UI (Yekaterinburg: GO-WEI USTU)*, 16-17. – Retrieved from <https://docplayer.ru/47621595-Rentgenovskiy-analiz-mikronapryazheniy-i-razmera-oblastey-kogerentnogo-rasseyaniya-v-polikristallicheskih-materialah.html>

V. V. Morozovych

Post-graduate student of the Department of Physics,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
vladmorozua@gmail.com

Ya. D. Korol

Candidate of physical and mathematical sciences, associate professor,
Director of the Educational and Scientific Center for Physical and Chemical Research,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
yaking@ukr.net

Yu. O. Lyashenko

Doctor of physical and mathematical sciences, Associate Professor,
Director of Educational and Scientific Institute of Information and Educational Technologies,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
urico@ukr.net

STRUCTURAL STATE OF ELECTRODEPOSITED COPPER LAYERS

Summary. *The aim of this work is a systematic application of hardware software for the production of copper electrodeposited in stationary, reverse pulse and stochastic modes. Investigation of the influence of different modes of electrodeposition on the microstructure of the surface layers of copper by x-ray diffraction analysis is conducted.*

The microstructure of copper layers obtained by electrodeposition in stationary, reverse pulse and stochastic modes on copper substrates was studied by X-ray diffraction analysis. The significant influence of the current form on the texture of the deposited copper layers is established. The size of coherent scattering regions in layers obtained under different current regimes is determined by analyzing the broadening of diffraction lines.

In work the technology of reception of layers of electrodeposition in stationary, reverse pulse and stochastic modes of copper on copper substrates is fulfilled. The control of electrodeposition process, an automated software and hardware system were developed.

The influence of electrodeposition in different modes on the microstructure of the surface layers of copper was studied by X-ray diffraction analysis. The calculations showed that the broadening of the diffraction lines from the samples obtained after electrolytic deposition of copper on copper plates is associated with a decrease in grain size.

The obtained results of structural analysis allow us to draw the following conclusions: under the conditions of stochastic current, a precipitate close to "polycrystal" is formed with a slight tendency to texturing along the direction $\langle 110 \rangle$. In the case of stationary deposition (direct current), regardless of the cathode potential, the sediment texture (110) becomes sharper, as can be seen from the increase in the relative intensity of the copper diffraction line (220). Due to the pulsed reverse mode, the electrolytic precipitate has a pronounced axial texture along the crystallographic direction $\langle 110 \rangle$ perpendicular to the surface of the sample.

The size of coherent scattering regions in electrodeposited layers obtained using the pulsed reverse mode is larger than in other modes. It was also found that after electrolytic deposition of copper grain size decreases compared to the grain size in the polycrystalline copper substrate.

Keywords: electrodeposition, x-ray diffraction analysis, copper, region of coherent scattering, diffraction pattern.

Одержано редакцією 18.03.2018

Прийнято до друку 18.12.2018

D. M. Fenech

Master's student,

The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,

ton481@ukr.net

ORCID: 0000-0002-8434-1544

M. O. Pasichnyy

Candidate of physical and mathematical sciences, associate professor, head of the chair of physics,

The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,

pasichnyy@ukr.net

ORCID: 0000-0002-2594-5559

A. M. Gusak

Doctor of physical and mathematical sciences, professor,

Honored Worker of Science and Technology of Ukraine

Leading Researcher, Laboratory of Mathematical Physics, Department of Physics of Educational-

Scientific Institute of Informational and Educational Technologies,

The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,

amgusak@ukr.net

УДК 538.9

DOI: 10.31651/2076-5851-2018-1-60-67

PACS 02.50.Ey, 64.60.A-, 64.60.De,

64.60.qe, 82.60.Lf, 82.60.Nh

NUCLEATION IN METASTABLE SOLID SOLUTION – STOCHASTIC KINETIC MEAN FIELD APPROACH VERSUS CLASSICAL NUCLEATION THEORY*

The application of Stochastic Kinetic Mean Field approach to the kinetics of nucleation at the decomposition of supersaturated binary solid solution is presented. The dependencies of incubation time on the noise amplitude and the supersaturation are obtained. SKMF modeling demonstrates the validity of Classical Nucleation Theory. The logarithm of nucleation time is inversely proportional to the squared supersaturation. The logarithm of nucleation time is a linear function of the inverse squared noise amplitude.

Keywords: SKMF approach, mean field, binary solid solution, decomposition, nucleation, incubation time.

1. Introduction

Nucleation stage of the first-order phase transformations in alloys is crucial for prediction of mechanical, electrical, magnetic properties of multiphase materials. During last decades the new experimental possibilities have been developed enabling direct observation of nuclei formation during aging and solid-state reactions – for example, 3D TAP, HR TEM, AFM [1–3]. Yet many details of the nucleation stage still remain the mystery. For example, nucleation of the new phase means the change of composition, size and (often) structure. It seems strange but in many cases, we still do not know the sequence in changing these properties. In general, Classical Nucleation Theory (CNT) takes for granted that the nuclei at once appears with optimal composition and structure and then changes only the size during precipitation. On the other hand, Schmelzer and Abyzov demonstrated by numerical solving of Master Equations that initially the undercritical embryo may change the size and only later it changes the composition [4, 5]. In the case of intermetallic compound nucleation, the situation is more interesting because, besides composition change, the

* This paper is supported by grant of Ministry of Science and Education of Ukraine, project “Multiscale modeling of competitive nucleation, growth and coalescence of phases in isothermal reactions and SHS reactions” (0118U003861), and by EXMONAN EU FP7 project (Ref. 612552).

nucleation includes also ordering. As far as we are informed, the sequence of ordering and composition changes in most cases is still unknown. Two most widespread methods of the nucleation kinetics investigation are Fokker-Plank approach and Monte Carlo (MC) simulation [6]. Fokker-Plank approach seems a good solution but it contains a number of not very well determined parameters (attachment and detachment frequencies) and not very well proved phenomenological assumptions (for example, steady state diffusion around precipitate). Monte Carlo is more direct and atomistic, but the level of fluctuations in this method is so high that it is very difficult to distinguish the structures in small volumes. So, we need some transient method between atomistic MC and mean-field phenomenological approach. Recently, our group, jointly with the group of Debrecen University, developed the new method called Stochastic Kinetic Mean Field (SKMF) [7–9]. This method combines George Martin's mean field atomistic approach with the noise of local atomic fluxes. This method is not far from Khachatryan's approach [10]. Khachatryan's approach is based on linear thermodynamics and fluctuation-dissipation theorem introducing the noise of concentration and local order. SKMF approach is inherently nonlinear and therefore applicable to the early stages of solid-state reactions under sharp concentration gradient. In this approach, the probability of atomic exchanges is proportional to the difference of exponents of chemical potentials, instead of a difference of just chemical potentials. Moreover, noise is introduced directly into atomic jumps quantity, instead of the noise of composition. Also, no special order noise is introduced. The fluctuation of local order at any site is determined by the change of atomic probabilities at each site at the atomic scale. Recently we proved rigorously [11] that without noise Martin's equations and their 3D modification [12] may lead only to decrease of the free energy. For overcoming the nucleation barrier one may introduce the noise of frequency with some amplitude A [7]. For the particular case of the ideal solid solution, we proved that the introduction of the noise of amplitude A is equivalent to averaging over finite number M copies of the canonical ensemble with

$$M = \frac{1}{c(1-c)A^2}, \quad (1)$$

where c is the average composition of the solution.

In [11] we proved that equation (1) can be also applied to the regular solid solution. In [7] we only indicated the possibility of nucleation modeling with SKMF and presented movie of such process. Here we analyze the nucleation in the metastable solid solution on a more regular basis. We limit ourselves only to nucleation of new solid solutions in parent solid solution. Nucleation of the ordered phases will be discussed elsewhere. The plan of this paper is the following. In section 2 we resemble the algorithm the SKMF model and formulate the criteria of successful nucleation. In section 3 we present the main result of nucleation modeling of the SKMF method. First of all, we determine the dependence of incubation time on the inverse squared noise amplitude and on supersaturation. In section 4 we suggest the application of CNT to nucleation kinetics with an account of composition dependence of the surface energy between parent and nucleating phases. We compare the results with the SKMF approach.

2. Basics of SKMF

We investigate the diffusion-controlled processes at rigid lattice with face-centered cubic (FCC) structure. Technically, FCC structure is realized as a sublattice of the simple cubic lattice with lattice constant $a/2$ with the odd sum of indexes $i+j+k$ along axes x, y, z . To simplify the notations, everywhere below we use the symbol i as the abbreviation of 3 indexes and symbol in as the abbreviation of one of $z=12$ nearest neighboring sites. Each site of this lattice is characterized by so-called "concentration" c_i which is, in fact, the probability of finding species A at this site ($(1-c_i)$ is the probability of finding species B). Mean field approximation means that this probability explicitly does not depend on the neighborhood (but implicitly, it depends). The main equations for the array of concentrations, in case of direct exchange mechanism, are

$$\frac{dc_i}{dt} = -\sum_{in=1}^z c_i (1-c_{in}) (\Gamma_{i \rightarrow in} + \delta \Gamma_{i \rightarrow in}^{Lang}) + \sum_{in=1}^z c_{in} (1-c_i) (\Gamma_{in \rightarrow i} + \delta \Gamma_{in \rightarrow i}^{Lang}). \quad (2)$$

Here the exchange frequencies $\Gamma_{i \rightarrow in}$ and $\Gamma_{in \rightarrow i}$ are determined by the Boltzmann-like exponential expression containing energy before the jump, which self-consistently depends on the concentrations in the neighborhood of both sites making the problem substantially non-linear:

$$\Gamma_{i \rightarrow in} = \Gamma_0 \exp\left(-\frac{E_{i,in}}{kT}\right), \quad (3)$$

$$E_{i,j} = (M - V) \sum_{in=1}^z c_{in} + (M + V) \sum_{jn=1}^z c_{jn}, \quad (4)$$

where $M = (V_{AA} - V_{BB})/2$, $V = V_{AB} - (V_{AA} - V_{BB})/2$ are diffusion asymmetry and mixing energy, V_{AA} , V_{BB} , V_{AB} – pair interaction energies for nearest neighbors. The noise of atomic jumps is realized here as a noise of jump frequencies $\delta \Gamma_{i \rightarrow in}^{Lang}$. Noise distribution can be chosen in various forms, including Gaussian. For simplicity we choose stepwise distribution within interval $(-A\sqrt{3}/\sqrt{dt}, A\sqrt{3}/\sqrt{dt})$ providing the dispersion $\langle (\delta \Gamma_{i \rightarrow in}^{Lang})^2 \rangle = A^2/dt$:

$$\delta \Gamma_{i \rightarrow in}^{Lang} = \frac{A\sqrt{3}}{\sqrt{dt}} (2 \cdot random - 1). \quad (5)$$

The system of equations (2) was numerically solved for the cubic sample $30 \times 30 \times 30$ sites containing 13500 atoms.

3. Results of SKMF Modeling

In [7] we checked that the phase diagram for the binary system in the KMF approach coincides with the regular solid solution model. The binodal and spinodal for reduced temperature kT/V are presented at figure 1.

For nucleation study, we took initially homogeneous solid solutions with compositions and temperatures in the metastable region (between binodal and spinodal). For each set of parameters (reduced temperature, composition, noise amplitude) we executed 1000 runs, each time waiting of nucleation of the first viable nucleus and then making an average of waiting times over all runs. Apparently, waiting time depends on the system size (the larger the size – the smaller should be waiting time for the first successful nucleation). Therefore, for correct comparison, we made all simulations for the same size (the size effect on nucleation and possible suppression of nucleation by the small size was discussed, for example in [13–15]). We checked several different criteria of nucleation and chose the following one: we calculate the average concentration over each cluster containing 13 sites (1 central and 12 nearest neighbors). We checked that in case of reaching the concentration in one of the sites some value the decomposition becomes inevitable and irreversible. So, in our simulations, we stop calculation of any run just after reaching the average concentration of value 0,5 at any site of the system.

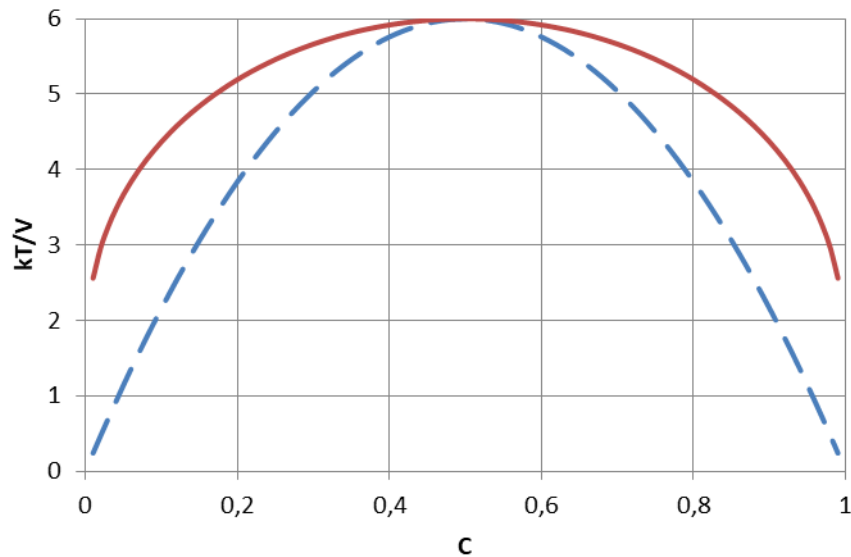


Fig. 1. Phase diagram of a binary solid solution calculated with regular solid solution model. The binodal and spinodal are shown with solid and dashed lines accordingly.

3.1. Dependence of incubation time on the noise amplitude

We measured the logarithm of incubation time as a function of inverse squared noise amplitude. The results are presented at figure 2. One can see that logarithm of incubation time increases linearly with increasing inverse squared noise amplitude. Similar dependences were obtained for 5 supersaturations $\Delta c = c - c_{binodal}$: 0,1396; 0,1391; 0,1386; 0,1381; 0,1376.

3.2. Dependences of incubation time on supersaturation

We fixed some noise amplitude and varied the supersaturation within some interval which was not very wide since the decreasing supersaturation increases drastically the incubation time. At that, the computation becomes unreasonably long. Dependence of the logarithm of incubation time versus inverse squared supersaturation within the mentioned concentration interval is close to linear as shown at figure 3.

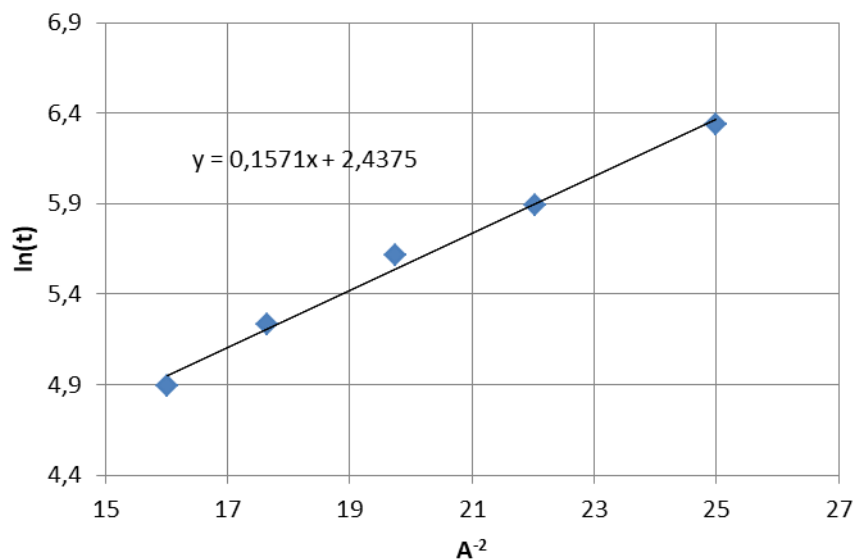


Fig. 2. Dependence of logarithm of incubation time on the inverse squared noise amplitude at reduced temperature $kT/V = 4$ and supersaturation $\Delta c = 0.1376$.

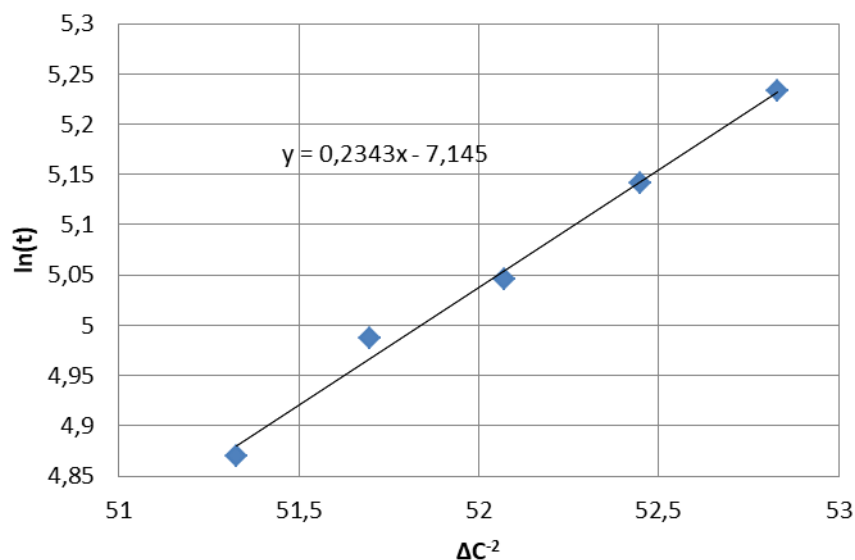


Fig. 3. Dependence of logarithm of incubation time on inverse squared supersaturation at fixed noise amplitude $A = 0,25$ and reduced temperature $kT/V = 4$.

4. Predictions of Classical Nucleation Theory

According to CNT, waiting time should be proportional to the exponent of reduced nucleation barrier. In its turn, the nucleation barrier is proportional to the cube of surface tension and inversely proportional to the squared driving force per atom of the nucleus. Using the theory of regular solid solution, it is easy to show that the interface surface tension along the coherent interface (100) is equal to:

$$\gamma = \frac{8}{a^2} (C^\beta - C^\alpha)^2 \left\{ \varphi_{AB} - \frac{\varphi_{AA} - \varphi_{BB}}{2} \right\} = \frac{8V_{mix}}{a^2} (C^\beta - C^\alpha)^2. \quad (6)$$

Here C^α and C^β are determined by the rule of a parallel tangent (not to confuse with the well-known rule of common tangent). The driving force can be reduced to the expression:

$$\Delta g = - \left(C_{binodal}^\beta - C_{binodal}^\alpha \right) \frac{\partial^2 g}{\partial C^2} \Delta C. \quad (7)$$

In CNT, the nucleus of the new phase appears as the result of heterophase nucleation with composition determined by a parallel tangent. Difference between two tangent points is practically independent on supersaturation. So, the surface tension of the nucleus is practically constant. On the other hand, the driving force is proportional to the supersaturation. Thus, the nucleation barrier in CNT should be inversely proportional to the squared supersaturation. This prediction coincides with SKMF results at figure 3.

5. Conclusions

Stochastic Kinetic Mean Field modeling on nucleation in supersaturated solution demonstrates the validity of Classical Nucleation Theory:

1. The nucleation process consists of two main steps: at first, the embryo of the new phase appears with almost optimal composition and then this embryo increases its size at almost constant composition.
2. The logarithm of nucleation time is inversely proportional to the squared supersaturation.
3. The logarithm of nucleation time is a linear function of the inverse squared noise amplitude. Direct comparison with Monte Carlo simulation of nucleation will be presented elsewhere.

Bibliography:

1. Beinke D. Towards an accurate volume reconstruction in atom probe tomography / D. Beinke, C. Oberdorfer, G. Schmitz // Ultramicroscopy. – 2016. – Vol. 165. – P. 34–41. – Accessed mode: <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2016.03.008>

2. Amouyal Y. Atom probe tomography – A cornerstone in materials characterization / Y. Amouyal, G. Schmitz // *MRS Bulletin*. – 2016. – Vol. 41, № 1. – P. 13–18. – Accessed mode: <https://doi.org/10.1557/mrs.2015.313>
3. Park J. H. Control of electron beam-induced Au nanocrystal growth kinetics through solution chemistry / J. H. Park, N. M. Schneider, J. M. Grogan, M. C. Reuter, H. H. Bau, S. Kodambaka, F. M. Ross // *Nano letters*. – 2015. – Vol. 15, № 8. – P. 5314–5320. – Accessed mode: <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01677>
4. Schmelzer J. W. Crystallization of glass-forming melts: New answers to old questions / J. W. Schmelzer, A. S. Abyzov // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2018. – Vol. 501. – P. 11–20. – Accessed mode: <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.11.047>
5. Schmelzer J. W. Nucleation versus spinodal decomposition in phase formation processes in multicomponent solutions / J. W. Schmelzer, A. S. Abyzov, J. Möller // *The Journal of chemical physics*. – 2004. – Vol. 121, № 14. – P. 6900–6917. – Accessed mode: <https://doi.org/10.1063/1.1786914>
6. Soisson F. Monte Carlo simulations of the decomposition of metastable solid solutions: Transient and steady-state nucleation kinetics / F. Soisson, G. Martin // *Physical Review B*. – 2000. – Vol. 62, № 1. – P. 203–214. – Accessed mode: <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.203>
7. Erdélyi Z. Stochastic kinetic mean field model / Z. Erdélyi, M. Pasichnyy, V. Bezpalchuk, J. J. Tomán, B. Gajdics, A. M. Gusak // *Computer Physics Communications*. – 2016. – Vol. 204. – P. 31–37. – Accessed mode: <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.03.003>
8. Bezpalchuk V. Tracer Diffusion and Ordering in FCC Structures-Stochastic Kinetic Mean-Field Method vs. Kinetic Monte Carlo / V. Bezpalchuk, R. Abdank-Kozubski, M. Pasichnyy, A. Gusak // *Defect and Diffusion Forum*. – 2018. – Vol. 383. – P. 59–65. – Accessed mode: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.383.59>
9. Bezpalchuk V. M. Simulation of the Tracer Diffusion, Bulk Ordering, and Surface Reordering in F.C.C. Structures by Kinetic Mean-Field Method / V. M. Bezpalchuk, R. Kozubski, A. M. Gusak // *Uspehi fiziki metallov*. – 2017. – Vol. 18, № 3. – P. 205–233. – Accessed mode: <https://doi.org/10.15407/ufm.18.03.205>
10. Wang Y. Field kinetic model and computer simulation of precipitation of L12 ordered intermetallics from fcc solid solution / Y. Wang, D. Banerjee, C. C. Su, A. G. Khachatryan // *Acta materialia*. – 1998. – Vol. 46, № 9. – P. 2983–3001. – Accessed mode: [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00015-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00015-9)
11. Gusak A. Martin's Kinetic Mean-Field Model Revisited – Frequency Noise Approach versus Monte Carlo / A. Gusak and T. Zaporozhets // *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii*. – 2018. – Vol. 40, № 11. – P. 1415–1435. – Accessed mode: <https://doi.org/10.15407/mfint.40.11.1415>
12. Storozhuk N. V. Mean-field and quasi-phase-field models of nucleation and phase competition in reactive diffusion / N. V. Storozhuk, K. V. Sopiga, A. M. Gusak // *Philosophical Magazine*. – 2013. – Vol. 93, 16. – P. 1999–2012. – Accessed mode: <https://doi.org/10.1080/14786435.2012.746793>
13. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления / А. И. Русанов. – Л.: Химия, 1967. – 388 с.
14. Schmelzer J. Thermodynamics of finite systems and the kinetics of first-order phase transitions / J. Schmelzer, H. Ulbricht // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1987. – Vol. 117, № 2. – P. 325–338. – Accessed mode: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(87\)90390-0](https://doi.org/10.1016/0021-9797(87)90390-0)
15. Shirinyan A. S. Phase diagrams of decomposing nanoalloys / A. S. Shirinyan, A. M. Gusak // *Philosophical Magazine*. – 2004. – Vol. 84, № 6. – P. 579–593. – Accessed mode: <https://doi.org/10.1080/14786430310001635431>

References:

1. Beinke D., Oberdorfer C., Schmitz G. (2016). Towards an accurate volume reconstruction in atom probe tomography. *Ultramicroscopy*, 165, 34–41. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2016.03.008>
2. Amouyal Y., Schmitz G. (2016). Atom probe tomography – A cornerstone in materials characterization. *MRS Bulletin*, 41(1), 13–18. Retrieved from <https://doi.org/10.1557/mrs.2015.313>
3. Park J. H., Schneider N. M., Grogan J. M., Reuter M. C., Bau H. H., Kodambaka S., Ross F. M. (2015). Control of electron beam-induced Au nanocrystal growth kinetics through solution chemistry. *Nano letters*, 15(8), 5314–5320. Retrieved from <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01677>

4. Schmelzer J. W., Abyzov A. S. (2018). Crystallization of glass-forming melts: New answers to old questions. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 501, 11-20. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.11.047>
5. Schmelzer J. W., Abyzov A. S., Möller J. (2004). Nucleation versus spinodal decomposition in phase formation processes in multicomponent solutions. *The Journal of chemical physics*, 121(14), 6900-6917. Retrieved from <https://doi.org/10.1063/1.1786914>
6. Soisson F., Martin G. (2000). Monte Carlo simulations of the decomposition of metastable solid solutions: Transient and steady-state nucleation kinetics. *Physical Review B*, 62(1), 203-214. Retrieved from <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.203>
7. Erdélyi Z., Pasichnyy M., Bezpalcuk V., Tomán J. J., Gajdics B., Gusak A. M. (2016). Stochastic kinetic mean field model. *Computer Physics Communications*, 204, 31-37. Retrieved from <https://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.03.003>
8. Bezpalcuk V., Abdank-Kozubski R., Pasichnyy M., Gusak A. (2018). Tracer Diffusion and Ordering in FCC Structures-Stochastic Kinetic Mean-Field Method vs. Kinetic Monte Carlo. *Defect and Diffusion Forum*, 383, 59-65. Retrieved from <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.383.59>
9. Bezpalcuk V. M., Kozubski R., Gusak A. M. (2017). Simulation of the tracer diffusion, bulk ordering, and surface reordering in fcc structures by kinetic mean-field method. *Uspehi fiziki metallov (Progress in Physics of Metals)*, 18(3), 205-233. Retrieved from <https://doi.org/10.15407/ufm.18.03.205>
10. Wang Y., Banerjee D., Su C. C., Khachaturyan A. G. (1998). Field kinetic model and computer simulation of precipitation of L12 ordered intermetallics from fcc solid solution. *Acta materialia*, 46(9), 2983-3001. Retrieved from [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00015-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00015-9)
11. Gusak A., Zaporozhets T. (2018). Martin's Kinetic Mean-Field Model Revisited – Frequency Noise Approach versus Monte Carlo. *Metallofizika i Noveishie Tekhnologii (Metallophysics and Advanced Technologies)*, 40(11), 1415-1435. Retrieved from <https://doi.org/10.15407/mfint.40.11.1415>
12. Storozhuk N. V., Sopiga K. V., Gusak A. M. (2013). Mean-field and quasi-phase-field models of nucleation and phase competition in reactive diffusion. *Philosophical Magazine*, 93(16), 1999-2012. Retrieved from <https://doi.org/10.1080/14786435.2012.746793>
13. Rusanov A. I. (1967). *Phase equilibria and surface phenomena*. Leningrad: Khimiya (in Russ.).
14. Schmelzer J., Ulbricht H. (1987). Thermodynamics of finite systems and the kinetics of first-order phase transitions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 117(2), 325-338. Retrieved from [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(87\)90390-0](https://doi.org/10.1016/0021-9797(87)90390-0)
15. Shirinyan A. S., Gusak A. M. (2004). Phase diagrams of decomposing nanoalloys. *Philosophical Magazine*, 84(6), 579-593. Retrieved from <https://doi.org/10.1080/14786430310001635431>.

Д. М. Фенич

Студентка магістратури,

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,
ton481@ukr.net

М. О. Пасічний

Кандидат фіз.-мат. наук, доцент, завідувач кафедри фізики,

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,
pasichnyy@ukr.net

А. М. Гусак

Доктор фіз.-мат. наук, професор,

заслужений діяч науки і техніки України,

пр.н.с. лабораторії математичної фізики кафедри фізики,

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,
amgusak@ukr.net

ЗАРОДКОУТВОРЕННЯ У МЕТАСТАБІЛЬНОМУ ТВЕРДОМУ РОЗЧИНІ – ПОРІВНЯННЯ СТОХАСТИЧНОГО КІНЕТИЧНОГО СЕРЕДНЬОПОЛЬОВОГО МЕТОДУ З КЛАСИЧНОЮ ТЕОРІЄЮ НУКЛЕАЦІЇ

Анотація. Стадія зародкоутворення при фазових перетвореннях першого роду в сплавах має вирішальне значення для прогнозування механічних, електричних, магнітних властивостей багатофазних матеріалів. Протягом останніх десятиліть були розроблені нові експериментальні методи, що дозволяють безпосередньо спостерігати формування зародків під час твердофазних реакцій. Проте багато деталей зародкоутворення все ще залишаються нез'ясованими. Найбільш поширеними методами дослідження кінетики нуклеації є підхід Фоккера-Планка та моделювання методами Монте-Карло. Підхід Фоккера-Планка містить ряд невизначених параметрів і недоведених феноменологічних припущень. Монте-Карло методи є прямими і атомістичними, але рівень флуктуацій у них настільки високий, що досить важко ідентифікувати структури нових фаз у невеликих об'ємах.

У роботі представлено застосування Стохастичного кінетичного середньопольового методу (SKMF – Stochastic Kinetic Mean Field). Цей метод поєднує атомістичний підхід Жоржа Мартена з введенням шуму локальних атомних потоків. Підхід SKMF є нелінійним і тому може бути застосованим до опису ранніх стадій твердофазних реакцій у різкому градієнті концентрації. При такому підході ймовірність атомних обмінів пропорційна різниці експонент хімічних потенціалів, а не різниці хімічних потенціалів. Крім того, вводиться шум частот атомних стрибків замість шуму концентрацій. Моделювання нуклеації методом SKMF при розпаді перенасиченого бінарного твердого розчину свідчить про відповідність Класичній теорії нуклеації. Процес нуклеації складається з двох основних етапів: спочатку зародок нової фази з'являється з майже оптимальним складом, і збільшує свій розмір при майже постійному складі. Логарифм часу нуклеації обернено пропорційний квадрату перенасичення. Логарифм інкубаційного часу є лінійною функцією оберненого квадрату амплітуди шуму.

Ключові слова: SKMF метод, середнє поле, бінарний твердий розчин, розпад, зародкоутворення, інкубаційний час.

Одержано редакцією 18.09.2018

Прийнято до друку 20.12.2018

С. І. Дерев'янюк

Аспірант кафедри фізики, ННІ ІНФОТЕХ,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,
derevianko.serhii@gmail.com

ORCID: 0000-0001-7015-1662

Ю. О. Ляшенко

Доктор фіз.-мат. наук, професор,
директор навчально-наукового інституту інформаційних та освітніх технологій,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,
urico@ukr.net

УДК 621.762:669.715.29

DOI: 10.31651/2076-5851-2018-1-68-77

PACS 81.05.bx:, 07.05.Tr, 64.70.kd,

82.40.ck, 66.30.-h, 66.30.Fq

МЕЗОСКОПІЧНА МОДЕЛЬ ДИФУЗІЙНОЇ ВЗАЄМОДІЇ ТА РОСТУ ФАЗ В СИСТЕМІ Cu-Sn*

В роботі проведено моделювання взаємної дифузії в системі Cu-Cu 8 ат.% Sn в залежності від форми міжфазного інтерфейсу. Модельний зразок представляє собою дифузійну пару Cu і Cu 8 ат.% Sn, який відпалюється за температури 741 °C. В проведеному моделюванні використано кінетично-термодинамічний підхід, що включає розрахунок дифузійних потоків, хімічних потенціалів та коефіцієнтів Онзагера для фаз системи Cu-Sn. Для цього за технологією CALPHAD були проведені розрахунки потенціалів Гіббса для чистих компонентів та твердого розчину системи Cu-Sn. Моделювання дифузійної еволюції в досліджуваному зразку дозволяє розрахувати концентраційні профілі, положення міжфазних меж, ширину дифузійної зони, оцінити зміну шорсткості міжфазної межі в ході дифузійної реакції.

Ключові слова: взаємна дифузія, потенціал Гіббса, міжфазна межа, дифузійний потік, хімічний потенціал.

1. Вступ

В мікроелектроніці з 20 століття активне використання отримав припій на основі Pb та Sn. З часом свинцевовмісні припої стали менше використовуватись через їхню екологічну шкідливість. Їх замінюють припоями на основі Sn з додаванням Ag. Оскільки для контактів використовують мідь, то процеси фазоутворення, дифузії та пороутворення в системі Cu-Sn активно досліджуються. Одна з найбільш частих причин відмов мікросхем пов'язана якраз з наявністю паяних контактів на основі мідь/олово [1-2] і викликано це, зокрема, особливостями росту проміжних фаз та пороутворенням в контактній зоні.

Попередня обробка поверхні міді або застосування різних способів осадження додаткових прошарків міді може впливати на результат реакції міді та олова. Різні типи обробки приводять до різної шорсткості інтерфейсу, зокрема середню амплітуду та середню довжину «вигинів» майбутньої міжфазної межі. В роботі [3] описано твердофазні реакції міді з оловом та експериментально досліджено пористість продуктів реакції в залежності від попередньої обробки мідної підкладки. Мідні підкладки готувалися шляхом електроосадження прошарків міді товщиною до 100 мкм на прокатних мідних пластинках. Показано, що товщини проміжних фаз, їх співвідношення, кількість і просторовий розподіл пор у продуктах реакції суттєво залежить від режиму електроосадження. Дефектність підкладок визначалась

* Статтю написано згідно з прикладною держбюджетною темою “Синтез наноструктурованих сплавів за осцилюючих напружень та їх застосування в новій технології з'єднання мікроелектронних компонентів” (номер державної реєстрації 0117U000577).

застосуванням різних режимів електроосадження. В роботах [4, 5] відпрацьовано технологію отримання прошарків електроосадженої в стаціонарному, імпульсному реверсному та стохастичному режимах міді на мідних підкладках. Описано застосування моделі генератора нелінійних коливань Чуа для побудови часового ряду стохастичних коливань напруги на електродах в околі двох стаціонарних значень. Для експериментів застосовано два значення напруги електроосадження, що розраховані з поляризаційної кривої для заданих умов електроосадження. Для проведення контрольованих процесів електроосадження створено апаратно-програмний комплекс (АПК). Методами рентгенодифракційного аналізу та електронної растрової мікроскопії проведено аналіз впливу стаціонарного та стохастичного режимів електролітичного осадження на структуру отриманих прошарків міді на мідних підкладках. Аналіз дифрактограм показав, що в отриманих після стаціонарного електроосадження міді зразках розмір зерен менший, порівняно з вихідними зразками текстурованої прокатої міді. Встановлено, що в стаціонарних режимах електроосадження утворюються кристаліти з переважною орієнтацією площин (111) та присутністю кристалітів з орієнтацією (220) та (200), що розміщені паралельно поверхні зразка. За електроосадження в імпульсному реверсному режимі встановлено, що в цих зразках переважає орієнтація площин зерен (220). В стохастичних режимах електроосадження формується майже структурно ідеальний полікристалічний прошарок міді. В цих зразках наявний повний спектр орієнтацій площин кристалітів (111), (220) та (200) в однакових пропорціях, що є подібним до структури порошкової міді.

Засобами растрової електронної мікроскопії показано, що зеренні структури нанесених в випадках стаціонарного та стохастичного режимів електролітичного осадження прошарків міді суттєво відрізняються за своєю морфологічною будовою [4, 5]. У випадку застосування стохастичної напруги осаджений прошарок міді складається з округлих монодисперсних зерен. За постійної напруги електроосадження формуються як зерна ламелярної структури, так і зерна неправильної форми значно більшого розміру, ніж у випадку застосування стохастичних режимів зміни напруги. Крім того в [5] було відмічено, що тип структури електроосаджених прошарків міді впливає на результат росту проміжних фаз в ході твердофазних реакцій в системі Cu-Sn.

Таким чином, результат твердофазних реакцій може залежати від шорсткості початкового інтерфейсу мідь-олово [3]. Одним з методів оцінки впливу шорсткості на структуру контактної зони є проведення чисельного моделювання цих процесів, що дозволяє оцінити структуру та склад дифузійної зони, положення міжфазних меж.

Метою роботи є розробка взаємоузгодженої 2D кінцево-різницевої чисельної схеми розрахунку росту фаз в дифузійній парі системи Cu-Sn в залежності від шорсткості початкового інтерфейсу.

2. Чисельні розрахунки, розв'язок прямої задачі дифузії

Дифузійні процеси та фазоутворення в системі Cu-Sn змодельовані в двохвимірному зразку. Він складається з системи квадратних комірок з певною концентрацією c_i одного з двох компонентів. Дифузійна еволюція в кожній з комірок залежить від концентрації в чотирьох сусідніх комірках (верхньої, нижньої, правої і лівої). Концентраційні потоки формують зміну концентрації центральної комірки, яка відбувається згідно рівняння:

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = - \frac{\partial J_i}{\partial x}, \quad (1)$$

де $c_i(x, t)$ – концентрація i -го компонента (Sn), J_i – загальний потік компонента i через межу комірки зерна, що розраховується згідно виразу

$$J_i = J_i^u + J_i^d + J_i^l + J_i^r, \quad (2)$$

де $J_i^u, J_i^d, J_i^l, J_i^r$ – потоки відповідно з верхньої, нижньої, лівої та правої сусідніх комірок в центральну комірку (m, n). Для розв'язку прямої задачі дифузії була використана кінцево-різницева схема:

$$c_i^{t+\Delta t} = c_i^t - \frac{\Delta t}{\Delta y} (J_i^u + J_i^d + J_i^l + J_i^r), \quad (3)$$

де $c_i^{t+\Delta t}$ – концентрація в наступний момент часу в комірці (m, n), c_i^t – концентрація в попередній момент часу в комірці (m, n), Δt – крок по часу, Δy – розмір комірки.

Для розрахунку потоків з кожної сусідньої комірки в розглядувану використовуються усереднені коефіцієнти Онзагера $\bar{L}$ та приведені хімічні потенціали $\tilde{\mu}$

$$J_i^u = -\bar{L} \frac{\partial \tilde{\mu}}{\partial c} \quad (4)$$

В свою чергу $\tilde{\mu}$ розраховується за виразами: для твердих розчинів

$$\tilde{\mu} = \frac{\partial g^\alpha}{\partial c}, \quad (5)$$

де g^α – потенціал Гіббса на один атом для твердого розчину Cu-Sn.

У випадку попадання розрахункової точки по концентрації в двохфазну область вираз для приведеного хімічного потенціалу приймає вигляд

$$\tilde{\mu} = \frac{g_i^r(c_i^r) - g_i^l(c_i^l)}{c_i^r - c_i^l}, \quad (6)$$

де g_i^r, g_i^l – потенціали Гіббса на один атом для фаз, що формують двохфазну зону.

Усереднені коефіцієнти Онзагера $\bar{L}(n, m)$ для кожної з пар комірок модельного зразка визначаються за правилом [6]:

$$\bar{L}(n, m) = \frac{\tilde{L}(n, m) + \tilde{L}(n, m-1)}{2}, \quad (7)$$

Коефіцієнти Онзагера $\tilde{L}^{\alpha, \beta}$ для кожної з фаз розраховуються згідно виразу

$$\tilde{L}^{\alpha, \beta} = \frac{c_a D_b^{\alpha, \beta} + c_b D_a^{\alpha, \beta}}{kT} c_a c_b, \quad (8)$$

де c_a, c_b – атомні концентрації компонентів в фазі з урахуванням $c_a = 1 - c_b$; $D_a^{\alpha, \beta}, D_b^{\alpha, \beta}$ – власні коефіцієнти дифузії компонентів у відповідній фазі; k – стала Больцмана; T – температура в К.

3. Розрахунок потенціалу Гіббса в фазах системи Cu-Sn

Розрахунок енергії Гіббса твердого розчину $\alpha(\text{fcc})$ Sn в Cu та рідкої фази проводили в рамках моделі заміщення, яка включає повну взаємну розчинність компонентів [8-11]. Молярна енергія Гіббса розраховувалась за виразом:

$$G_m^p = c_{Cu} G_{Cu}^p + c_{Sn} G_{Sn}^p + RT (c_{Cu} \ln(c_{Cu}) + c_{Sn} \ln(c_{Sn})) + {}^{ex}G_m^p \quad (9)$$

$${}^{ex}G_m^p = c_{Cu} c_{Sn} \left({}^0L^p c_{Cu} + {}^1L^p (c_{Cu} - c_{Sn}) + {}^2L^p (c_{Cu} - c_{Sn})^2 \right), \quad (10)$$

де c_{Cu}, c_{Sn} – молярні частки відповідних компонентів в твердому розчині, R – універсальна газова стала, T – температура, G_{Cu}^p та G_{Sn}^p – енергії Гіббса чистих компонентів, ${}^{ex}G_m^p$ описує енергію змішування, L^p – параметр, що відповідає додатковій взаємодії елементів у бінарній системі.

4. Результати і обговорення

Було проведено моделювання взаємної дифузії в системі Cu/Cu 8 мас. % Sn для лінійного та трьох шорстких початкових інтерфейсів, що є паралельними вісі x (моделі 1-4 на Рис. 1). Загальні розміри модельного зразка приймалися рівними 1050 мкм на 70 мкм, розмір комірки застосовувався рівним 3.5 мкм. Розміри контактної зони визначались як відстань між крайніми точками інтерфейсу по вісі y .

Типи і форми початкового інтерфейсу в розрахунковій системі Cu/Cu 8 ат. % Sn

Table 1

Types and forms of the initial interface in calculation system Cu / Cu 8 at. % Sn

№ моделі	Розміри контактної зони, мкм	Розміри виступів, мкм	Час, с
1	0	—	2450
2	7	7*7	2450
3	14	14*14	2450
4	28	28*35	2450

Для розрахунку дифузійної взаємодії використано коефіцієнти самодифузії D_{Sn}^* та D_{Cu}^* , які обчислювались за виразами [12]:

$$D_{Cu} = D_{Cu}^* \frac{V_m}{V_{Sn}} F(1 - W_{Cu}), \quad (11)$$

$$D_{Sn} = D_{Sn}^* \frac{V_m}{V_{Cu}} F(1 + W_{Sn}). \quad (12)$$

Для проведення обчислень взято такі параметри: молярні об'єми чистих компонентів (V_{Sn} , V_{Cu}), молярний об'єм сплаву заданої концентрації (V_m), термодинамічний множник (F) та параметри, що пов'язані з впливом вакансійного вітру (W_{Cu} , W_{Sn}) [12]. Парціальні коефіцієнти дифузії для різних концентрацій застосовано зі статті [13]. Ці параметри були екстрапольовані на проміжок концентрації від 0 до 8 ат. % Sn інтервалу існування неперервного ряду твердих розчинів в системі Cu-Sn. Таким чином, отримано залежності парціальних коефіцієнтів дифузії від концентрації:

$$D_{Sn} = 1.867598 \cdot 10^{-14} + 4.747036 \cdot 10^{-13} \cdot c_{Sn} + 9.640273 \cdot 10^{-12} \cdot (c_{Sn})^2, \quad (13)$$

$$D_{Cu} = 1.186953 \cdot 10^{-14} + 2.296875 \cdot 10^{-13} \cdot c_{Sn} + 7.8125 \cdot 10^{-13} \cdot (c_{Sn})^2. \quad (14)$$

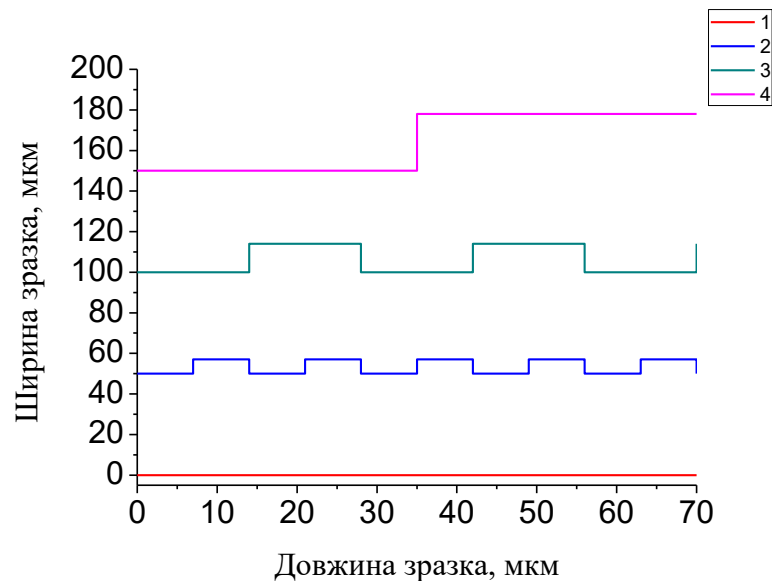


Рис. 1. Форми та розміри чотирьох початкових інтерфейсів в моделях дифузійної взаємодії.

Fig. 1. Forms and sizes of the 4 initial interfaces in models of diffusion interactions.

Моделювання в системі Cu/Cu 8 ат. % Sn проводилось для температури 741°C. На основі проведеного моделювання було побудовано концентраційні профілі Sn (Рис. 2). На Рис. 2 вказана усереднена концентрація по ширині зразка

$$\bar{c}_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n c(i, j), \quad (15)$$

де $c(i, j)$ – концентрація в комірці; n – кількість комірок в модельному зразку по ширині по вісі y .

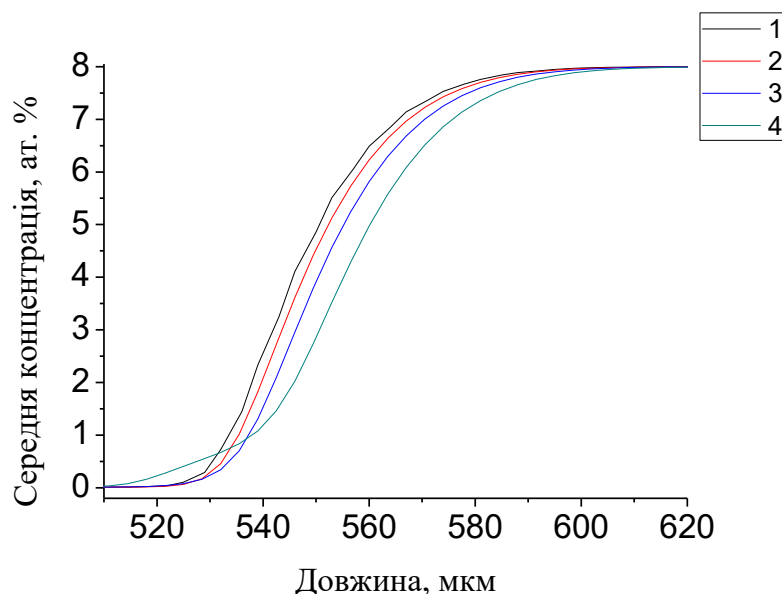


Рис. 2. Залежності усередненої концентрації (в ат. % Sn) в дифузійній зоні.
Fig. 2. Dependencies of the average concentration (in at. % Sn) in the diffusion zone.

Була розрахована ширина дифузійної зони в чотирьох моделях з різними типами початкових інтерфейсів для часу 2450 с. Дифузійна зона визначалась як область зразка, де середня концентрація знаходилась в межах від 0.5 до 7.5 ат. % Sn (див. Рис. 3).

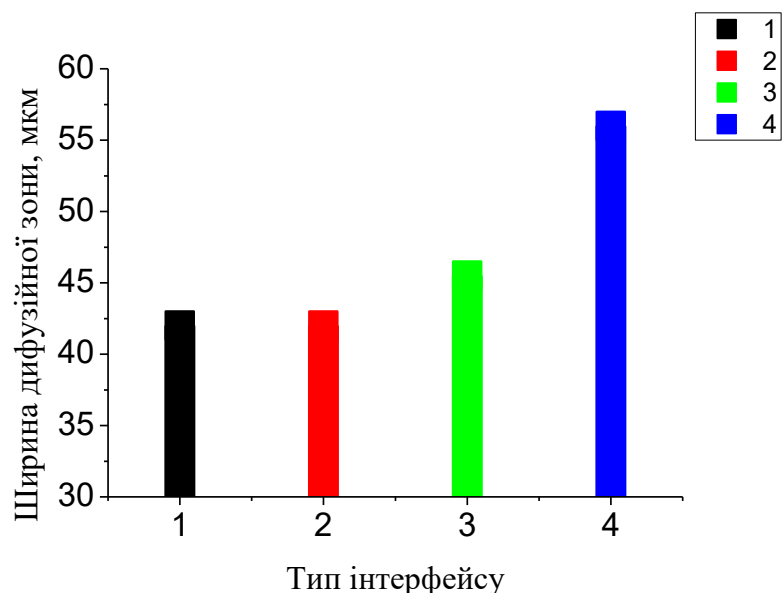


Рис. 3. Ширина дифузійної зони в зразках 1-4.
Fig. 3. The width of the diffusion zone in the samples 1-4.

Була проведена оцінка шорсткості початкових інтерфейсів (R^0) та інтерфейсів після дифузійного відпалу (див. Табл. 2). В результаті моделювання отримано дифузійні зони, що складаються з неперервного набору твердих розчинів різних концентрацій системи Cu-Sn (від 0 до 8 ат. % Sn).

Параметри шорсткості розраховувались для двох міжфазних меж, що визначались за концентрацій 0.5 ат. % Sn ($R^{0.5}$) та 7.5 ат. % Sn ($R^{7.5}$) відповідно. Розрахунки проводились

відносно положень середньої лінії $\bar{y}$ для кожної з міжфазних меж за виразом $\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$. В

результаті розраховувались наступні параметри шорсткості міжфазних меж:

Середнє арифметичне відхилення від середньої лінії

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i|, \quad (16)$$

Відхилення від середньої лінії

$$\Delta y_i = y_i - \bar{y}. \quad (17)$$

Середнє квадратичне відхилення від середньої лінії

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2}. \quad (18)$$

Максимальна глибина впадини відносно середньої лінії

$$R_v = \min \Delta y_i. \quad (19)$$

Максимальна висота піків відносно середньої лінії

$$R_p = \max \Delta y_i. \quad (20)$$

Максимальна висота профіля

$$R_t = R_v - R_p. \quad (21)$$

Коефіцієнт асиметрії інтерфейсу

$$R_{sk} = \frac{1}{nR_q^3} \sum_{i=1}^n \Delta y_i^3. \quad (22)$$

Коефіцієнт ексцесу інтерфейсу

$$R_{ku} = \frac{1}{nR_q^4} \sum_{i=1}^n \Delta y_i^4. \quad (23)$$

В Табл. 2 приведено розраховані параметри шорсткості, які вказують на те, що шорсткість міжфазної межі після дифузійного відпалу заданого модельного зразка зменшується для всіх типів інтерфейсу.

Таблиця 2

Параметри шорсткості інтерфейсів до і після дифузійної взаємодії в моделях 1-4

Table 2

Roughness parameters of interfaces before and after diffusion interaction in models 1-4

№	R_a^0	R_q^0	R_v^0	R_p^0	R_t^0	R_{sk}^0	R_{ku}^0
1	0	0	0	0	0	0	0
2	3.5	3.5	-3.5	3.5	7	-0.04762	1
3	7	7	-7	7	14	-0.09	1
4	14	14	-14	14	28	0	1
	$R_a^{0.5}$	$R_q^{0.5}$	$R_v^{0.5}$	$R_p^{0.5}$	$R_t^{0.5}$	$R_{sk}^{0.5}$	$R_{ku}^{0.5}$
1	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0
3	1.4	2.21	-3.5	3.5	7	0	2.516
4	9.52	10.3	-13,65	10,85	24,5	-0,302	1,364
	$R_a^{7.5}$	$R_q^{7.5}$	$R_v^{7.5}$	$R_p^{7.5}$	$R_t^{7.5}$	$R_{sk}^{7.5}$	$R_{ku}^{7.5}$
1	0	0	0	0	0	0	0
2	0	0	0	0	0	0	0
3	0	0	0	0	0	0	0
4	1.68	1.76	-1.4	2.1	3.5	0.3775	1.051

Для моделі з початковим інтерфейсом 2 параметри шорсткості прямують до 0, що вказує на те, що міжфазна межа після дифузійного відпалу стає плоскою. В моделі 3 одна міжфазна межа за концентрації 7.5 ат. % Sn стає плоскою, шорсткість межі за концентрації 0.5 ат. % Sn зменшується. В моделі 4 шорсткість обох міжфазних меж зменшується.

5. Висновки

Розроблено двовимірну модель дифузійної взаємодії в модельних зразках дифузійної пари Cu-Cu 8ат.% Sn з початковими інтерфейсами різної шорсткості. В основі моделі лежить термодинамічно-кінетичний метод опису дифузійної взаємодії та розроблена кінцево-різницева схема обрахунку зміни концентрації в комірках. Досліджено залежність ширини дифузійної зони після дифузійного відпалу в залежності від форми початкового інтерфейсу в чотирьох модельних зразках. Досліджено вплив дифузійної взаємодії на зміну шорсткості міжфазної межі в досліджених модельних зразках. За аналізу тестових модельних зразків встановлено, що зі збільшенням розмірів виступів, а саме максимальної висоти піків та глибини впадин міжфазної межі, збільшується ширина результуючої дифузійної зони. Дифузійний відпал згладжує міжфазні межі та зменшує їх шорсткість, на що вказує зменшення середнього арифметичного відхилення від середньої лінії, середнього квадратичного відхилення від середньої лінії та максимальної висоти піків та розмірів впадин (моделі 2-4). За низької шорсткості початкового інтерфейсу (модель 2), після дифузійного відпалу міжфазні межі стають плоскими. В моделі 3 міжфазна межа в випадку 7.5 ат. % Sn стає плоскою, шорсткість межі за 0.5 ат. % Sn зменшується. В моделі 4 шорсткість обох міжфазних меж зменшується після дифузійного відпалу.

В майбутньому планується розробка двовимірної моделі дифузійної взаємодії в парі Cu-Sn за присутності в дифузійній зоні проміжних фаз системи Cu-Sn та наявності початкових інтерфейсів різної шорсткості та структури.

Список використаної літератури:

1. Tu K. N. Electronic thin-film reliability / K. N. Tu // Cambridge University Press, 2010. – p. 412. – DOI:10.1017/CBO9780511777691
2. Tu K. N. Solder joint technology / K. N. Tu // New York: Springer, 2007. – p. 370. – DOI:10.1007 / 978-0-387-38892-2
3. Морозович В. В. Вплив попереднього оброблення міді на фазо- та пороутворення у твердофазних реакціях міді з циною / В. В. Морозович, А. Р. Гонда, Ю. О. Ляшенко, Я. Д. Король, О. Ю. Ляшенко, Ч. Чергаті, А. М. Гусак // Металофізика та новітні технології. – 2018. – Т. 40, №12. – С. 1649-1673. – DOI:10.15407/mfint.40.12.1649
4. Ніколенко Ю. В. Розробка та застосування апаратно-програмного комплексу у правлінні процесом електролітичного осадження міді в режимі стохастичних коливань / Ю. В. Ніколенко, В. А. Дідук, Я. Д. Король, Ю. О. Ляшенко // Вісник Черкаського університету. Серія «Фізико-математичні науки». – 2016. – №1. – С. 27-29. – Режим доступу: <http://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/1372/1396>
5. Тютенко В. М. Вплив SMAT обробки на структуру електроосаджених в стаціонарному, реверсному та стохастичному режимах прошарків міді / В. М. Тютенко, В. В. Морозович, В. А. Дідук, С. О. Колінко, Ю. О. Ляшенко // Вісник Черкаського університету. Серія «Фізико-математичні науки». – 2017. – №1. – С. 63-78. – Режим доступу: <http://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/2334/2406>
6. Ляшенко Ю. А. Компьютерное моделирование образования и роста двухфазных зон при изотермической диффузии в тройных системах / Ю. А. Ляшенко, Т. П. Муковоз // Металлофизика и новейшие технологии. – 1994. – 16. – с. 23-27.
7. Lyashenko Yu O. Model of growth of an intermediate phase in a thin-film Cu-Sn system / Yu. O. Lyashenko // Metallofizika I Novejshie Tekhnologii, – 2003. – Vol. 25, № 2. – P. 159-170. – Режим доступу: <https://mfint.imp.kiev.ua/article/v40/i12/MFiNT.40.1649.pdf>
8. Dinsdale A. T. SGTE data for pure elements / A. T. Dinsdale // CALPHAD. – 1991. – Vol. 15, No. 4, – pp. 317-425.
Режим доступу: <http://resource.npl.co.uk/mtdata/SGTEelementdata.pdf>

9. Shim J.-H. Thermodynamic assessment of the Cu-Sn system / J.-H. Shim, Ch.-S. Oh, B.-J. Lee, D. N. Lee // *Z. Metallkd.* – 1996. – 87, 3. – pp. 205-212. – Режим доступу: https://www.researchgate.net/publication/279898348_Thermodynamic_assessment_of_the_Cu-Sn_system
10. Li D. The Cu-Sn phase diagram part II: New thermodynamic assessment / D. Li, P. Franke, S. Fürtauer, D. Cupid, H. Flandorfer // *Intermetallics*. – 2013. – 34. – pp. 148-158. – DOI:10.1016/j.intermet.2012.10.010
11. Fürtauer S. The Cu-Sn phase diagram part I: New experimental results / S. Fürtauer, D. Li, D. Cupid, H. Flandorfer // *Intermetallics*. – 2013. – 34. – pp. 142-147. – Режим доступу: https://www.researchgate.net/publication/257426435_The_Cu-Sn_phase_diagram_Part_I_New_experimental_results
12. Santra S. Vacancy wind effect on interdiffusion in a dilute Cu(Sn) solid solution / S. Santra, A. Paul // *Philosophical Magazine Letters*. – 2012. – Vol. 92, No. 8. – pp. 373-383. – DOI: 10.1080/09500839.2012.682169
13. Hoshimo K. Interdiffusion and Kirkendall effect in Cu-Sn alloys / K. Hoshimo, Y. Iijima, K. Hirano // *Materials Transactions, JIM*. – 1980. – Vol. 21, No. 10. – pp. 674-682. – DOI: 10.2320/matertrans1960.21.674

References:

1. Tu K. N. (2010). *Electronic thin-film reliability*. Cambridge University Press. – DOI:10.1017/CBO9780511777691
2. Tu K. N. (2007). *Solder joint technology*. New York: Springer. – DOI:10.1007 / 978-0-387-38892-2
3. Morozovych V. V., Honda A. R., Lyashenko Yu. O., Korol Ya. D., Liashenko O. Yu., Cserháti C., Gusak A. M. (2018). Influence of copper pretreatment on the phase and pore formations in the solid phase reactions of copper with tin. *Metallophysics and Advanced Technologies (Metallofizika i Noveishie Tekhnologii)*, 40(12), 1649-1673. – DOI:10.15407/mfint.40.12.1649
4. Nikolenko Yu. V., Diduk V. A., Korol Ya. K., Lyashenko Y. O. (2016). Development and application of the hardware and software complex in the board by the process of electrolytic deposition of copper in the mode of stochastic oscillations. *Visnyk Cherkaskoho Universytetu. Seriya «Fizyko-Matematychni Nauky» (Bulletin of Cherkasy University. Series "Physics and Mathematics")*, 1, 27-29. – Retrieved from <http://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/1372/1396>
5. Tiutenko V. M., Morozovych V. V., Diduk V. A., Kolinko S., Lyashenko Y. O. (2017). The influence of SMAT processing on microstructure of copper films electroplated in steady-state, reversed impulse and stochastic regimes. *Visnyk Cherkaskoho Universytetu. Seriya «Fizyko-Matematychni Nauky» (Cherkasy University Bulletin: Physical and Mathematical Sciences)*, 1, 63-78. – Retrieved from <http://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/2334/2406>
6. Lyashenko Yu O., Mukovoz T. P. (1994). Computer simulation of the formation and growth of two-phase zones with isothermal diffusion in triple systems. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 16, 23-27. (in Russ.). – DOI:10.15407/mfint.40.12.1649
7. Lyashenko Yu O. (2003). Model of growth of an intermediate phase in a thin-film Cu-Sn system. *Metallophysics and Advanced Technologies (Metallofizika i Noveishie Tekhnologii)*, 25(2), 159-170. – Retrieved from <https://mfint.imp.kiev.ua/article/v40/i12/MFiNT.40.1649.pdf>
8. Dinsdale A. T. (1991). SGTE data for pure elements. *CALPHAD*, 15(4), 317-425. – Retrieved from <http://resource.npl.co.uk/mtdata/SGTEelementdata.pdf>
9. Shim J.-H., Oh Ch.-S., Lee B.-J., Lee D. N. (1996). Thermodynamic assessment of the Cu-Sn system. *Z. Metallkd.*, 87(3), 205-212. – Retrieved from https://www.researchgate.net/publication/279898348_Thermodynamic_assessment_of_the_Cu-Sn_system

10. Li D, Franke P., Fürtauer S., Cupid D., Flandorfer H. (2013). The Cu-Sn phase diagram part II: New thermodynamic assessment. *Intermetallics*, 34, 148-158. – DOI:10.1016/j.intermet.2012.10.010
11. Fürtauer S, Cupid D., Flandorfer H. (2013). The Cu-Sn phase diagram, Part I: New experimental results. *Intermetallics*, 34, 142-147. – Retrieved from: https://www.researchgate.net/publication/257426435_The_Cu-Sn_phase_diagram_Part_I_New_experimental_results
12. Santra S, Paul A. (2012). Vacancy wind effect on interdiffusion in a dilute Cu(Sn) solid solution. *Philosophical Magazine Letters*, 92(8), 373-383. – DOI: 10.1080/09500839.2012.682169
13. Hoshimo K., Iijima Y., Hirano K. (1980). Interdiffusion and Kirkendall effect in Cu-Sn alloys *Materials Transactions JIM*, 21(10), 674-682. – DOI: 10.2320/matertrans1960.21.674

Додаток 1. Енергії Гіббса чистих компонентів Cu, Sn та параметри взаємодії компонентів для твердого розчину $\alpha(\text{fcc})$ [8-11].

Енергія Гіббса Cu в fcc ґратці, в різних інтервалах температур.

$$298.15 \text{ K} < T < 1357.77 \text{ K}$$

$$G_{\text{Cu}}^{\text{fcc}} = -7770.458 + 130.485403 \times T - 24.112392 \times T \ln(T) - 0.00265684 \times T^2 + 1.29223 \times 10^{-7} \times T^3 + 52478 \times T^{-1} \quad (1)$$

$$1358.01 \text{ K} < T < 3200 \text{ K}$$

$$G_{\text{Cu}}^{\text{fcc}} = -13542.026 + 183.803828 \times T - 31.38 \times T \ln(T) + 3.642 \times 10^{29} \times T^{-9} \quad (2)$$

Енергія Гіббса Sn в fcc ґратці, в різних інтервалах температур.

$$298.15 \text{ K} < T < 505.078 \text{ K}$$

$$G_{\text{Sn}}^{\text{fcc}} = -1705.135 + 60.243315 \times T - 15.961 \times T \ln(T) - 18.8702 \times 10^{-3} \times T^2 + 3.121167 \times 10^{-6} \times T^3 - 61960 \times T^{-1} \quad (3)$$

$$505.078 \text{ K} < T < 800 \text{ K}$$

$$G_{\text{Sn}}^{\text{fcc}} = 6674.724 - 1.194731 \times T - 8.2590486 \times T \ln(T) - 16.814429 \times 10^{-3} \times T^2 + 2.623131 \times 10^{-6} \times T^3 - 1081244 \times T^{-1} - 1.2307 \times 10^{25} \times T^{-9} \quad (4)$$

$$800 \text{ K} < T < 3000 \text{ K}$$

$$G_{\text{Sn}}^{\text{fcc}} = -4106.959 + 133.79688 \times T - 28.4512 \times T \ln(T) - 1.2307 \times 10^{25} \times T^{-9} \quad (5)$$

Параметри взаємодії компонентів в розчині: для твердого розчину $\alpha(\text{fcc})$ олова в міді

$${}^0L_{\text{CuSn}}^{\text{liq}} = -10672.0 - 1.4837 \times T \quad (6)$$

$${}^1L_{\text{CuSn}}^{\text{liq}} = -15331.3 + 6.9539 \times T \quad (7)$$

S. I. Derevianko

PhD student of the Department Physics, Educational-
Scientific Institute of Informational and Educational Technologies,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
derevianko.serhii@gmail.com

Yu. O. Lyashenko

doctor of physical and mathematical sciences, professor,
director of the Educational-Scientific Institute of Informational and Educational Technologies
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
urico@ukr.net

**MESOSCOPIC MODEL OF DIFFUSION INTERACTION AND PHASE GROWTH IN
Cu-Sn SYSTEM**

Summary. *The model of interdiffusion in system Cu - Cu 8 at.% Sn depending on the form of interface was made in this work. The model sample is a diffusion pair of Cu and Cu 8 at.% Sn, which was thermally annealed at the temperature of 741°C. In this simulation was used the kinetic-thermodynamic approach, which included the calculation of diffusion flux, chemical potentials and Onzager coefficients for the Cu-Sn system phases. Calculations of Gibbs potentials for pure components and a solid solution of the Cu-Sn system were carried out using CALPHAD technology. Simulation of diffusion evolution in the sample allows us to calculate the concentration profiles, the positions of the interphase boundaries, the width of the diffusion zone, to estimate the change in the roughness of the interphase boundary during the diffusion reaction. The following roughness parameters are calculated: arithmetical mean deviation of the assessed profile, root mean squared, maximum valley depth, maximum peak height, maximum height of the profile, the skewness and kurtosis.*

We investigated influence diffusion interaction on the change of roughness of the interphase boundary in model samples. As the size of the projections increases, namely maximum valley depth and maximum peak height, the thickness of the resulting diffusion zone increases.

The diffusion annealing smoothes out the interphase limits and reduces their roughness (sample 2-4).

In the future we plan to develop a two-dimensional model of diffusion interaction in the Cu-Sn pair in the presence of intermediate phase Cu-Sn in diffusion zone and the presence of initial interfaces with different roughness and structure.

Keywords: diffusion, Gibbs potential, interphase boundary, diffusion flux, chemical potential.

Одержано редакцією 12.05.2018

Прийнято до друку 19.12.2018

ORCID: 0000-0002-7388-4922

О. Д. Кічмаренко

Кандидат фіз.-мат. наук, доцент, кафедра оптимального керування і економічної кібернетики, Одеський національний університет імені І.І. Мечнікова, Одеса, Україна,
k.olga@paco.net

ORCID: 0000-0002-6405-5604

Є.В. Платонова

Асистент, кафедра оптимального керування і економічної кібернетики, Одеський національний університет імені І.І. Мечнікова, Одеса, Україна
jane.platonova@gmail.com

УДК 517.9

DOI: 10.31651/2076-5851-2018-1-78-87

НАБЛИЖЕНИЙ МЕТОД ПОБУДОВИ МНОЖИНИ ДОСЯЖНОСТІ КЕРОВАНОЇ СИСТЕМИ

У статті розглядається наближений метод побудови множини досяжності керованої системи на основі апроксимації множини допустимих керувань. Записано дві апроксимації множини допустимих керувань, для яких отримано залежності оптимальних керувань від нових параметрів. Метод описано покроково для лінійної системи, наведено приклад.

1 ВСТУП

Задачі оптимального керування виникають у різних областях науки і техніки, економіки, механіки та фінансової математики. Зазвичай необхідно переводити систему із одного стану до деякого кінцевого стану, застосовуючи певне керування. Якість такого переводу (вибір керування) оцінюється критерієм - функцією, яку треба максимізувати або мінімізувати на множині допустимих керувань. Застосовуючи необхідні умови оптимальності у формі принципу максимуму Л.С. Понтрягіна, знаходять множину керувань, серед яких є оптимальні керування, а для лінійних задач принцип максимуму є і достатніми умовами оптимальності. Найчастіше допустимі керування обирають із класу кусково-неперервних або вимірних функцій, що приводить до крайових задач з розривною правою частиною. В роботі [1] обґрунтована можливість переходу до неперервного керування шляхом апроксимації множини допустимих керувань. Завдяки цьому, крайова задача принципу максимуму вже буде мати неперервні праві частини.

Множина досяжності грає фундаментальну роль в теорії керування [2]. Знання множини досяжності дає можливість розв'язати задачі швидкодії, систему та інші. Побудова множини досяжності часто потребує великого обсягу обчислень [3] та використовує метод динамічного програмування, розроблений

Р.Белманом [4]. Іншим підходом до побудови множини досяжності є його оцінка за допомогою множин більш простої форми [5].

Запропонований в роботі алгоритм спирається на використання апарату опорних функцій [6] для побудови множини досяжності та забезпечує неперервність керування. Для різних апроксимацій множини допустимих керувань допоміжної задачі отримано явний вигляд оптимального керування для побудови точок границі множини досяжності.

2 ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ І НЕОБХІДНІ ОЗНАЧЕННЯ

Розглядається лінійна задача оптимального керування об'єктом, рух якого описується системою диференціальних рівнянь виду:

$$\dot{x} = A(t)x + B(t)u, \quad u \in U \quad (1)$$

Тут $x \in R^n$, $u \in U \subset R^s$ - множина допустимих керувань є опуклим компактом, що містить початок координат; $A(t)$, $B(t)$ - матриці, що задовольняють умови:

A1) матриці $A(t)$, $B(t)$ аналітичні, $t \in [t_0, \infty]$;

A2) матриця $B(t)$ - має обернену, $t \in [t_0, \infty]$.

Допустимі керування обираються із класу вимірних обмежених функцій $u(t)$, що залежать від часу $t \in R^1$ і приймають значення в U . Будемо розглядати розв'язок системи (1) на інтервалі $[0, L]$, де $L > 0$ - деякий відомий параметр.

Поставимо у відповідність системі (1) наступну систему:

$$\dot{y} = A(t)y + B(t)u, \quad u \in U_k \quad (2)$$

де множина U_k задовольняє умови:

B1) множина U_k - сильно опуклий компакт, що містить початок координат;

B2) границя ∂U_k множини U_k нескінченно гладка;

B3) для деякого $\varepsilon_1 \geq 0$ виконується $h(U_k, U) \leq \varepsilon_1$ ($h(\cdot, \cdot)$ - відстань по Хаусдорфу між множинами).

Розглянемо функціонали

$$\max_{u \in U} J[u] = c^T x(L), \quad (3)$$

$$\max_{u_k \in U_k} J_k[u] = c^T y(L) \quad (4)$$

та відповідні задачі оптимального керування (1),(3) і (2),(4).

Розв'язком задачі (1),(3) будемо називати пару $(x^*(t), u^*(t))$, якщо $u^*(t)$ - допустиме керування і $J[u^*] = \max_{u \in U} J[u]$, а $x^*(t)$ - траєкторія, що відповідає керуванню $u^*(t)$.

Аналогічно розуміємо розв'язок (2),(4).

В роботі Тинянського Н.Т. і Сокола В.А. [7] показано, що для системи (2), що задовольняє умовам B1), B2) (для множини допустимих керувань) і A1), A2) (для матриць $A(t)$ і $B(t)$), оптимальне керування, за допомогою якого здійснюється перехід з точки x_0 в початок координат, нескінченно диференційоване по t .

Нехай множина допустимих керувань системи (1) має вигляд:

$$U = [-\alpha_1, \alpha_1] \times [-\alpha_2, \alpha_2] \times \dots \times [-\alpha_s, \alpha_s], \alpha_i > 0, i = 1, \dots, s. \quad (5)$$

В роботі [1] наведено приклад апроксимації множини допустимих керувань (5) задачі (1) і (3), яка дозволяє перейти до задачі (2), (4) з неперервно-диференційованим оптимальним керуванням.

Теорема 1. [1]

Нехай для систем (1) і (2) виконані умови A1) і A2), а множина U_k задовольняє умовам B1) і B2).

Тоді для будь-яких $\eta > 0$ і $L > 0$ існують такі $\delta(\eta, L) > 0$ і $k^0(\delta, \eta, L) \geq 0$, що для всіх $k \geq k^0$ і $0 \leq t \leq L$ справедливі наступні нерівності:

$$\|x(t) - y(t)\| \leq \eta \quad (6)$$

$$h(D(t, t_0, x_0), D_k(t, t_0, y_0)) < \eta, \quad (7)$$

де $x(t), y(t)$ - траєкторії систем (1) і (2), відповідні керування $u \in U$ і $u_k \in U_k$ відповідно, $D(t, t_0, x_0)$ і $D_k(t, t_0, y_0)$ - множина досяжності в момент часу t систем (1) і (2) відповідно, при $x_0 = y_0$ і $h(U, U_k) < \delta$.

Для систем (1) і (2) виконані умови Теорема 1, тому множини досяжності цих систем будуть близькі при деяких значеннях параметрів задач.

3 ПОБУДОВА МНОЖИНИ ДОСЯЖНОСТІ НА ОСНОВІ АПРОКСИМАЦІЇ МНОЖИНИ ДОПУСТИМИХ КЕРУВАНЬ.

3.1 Побудова множини досяжності у випадку, коли множина, що апроксимує U , має гладку границю.

Знайдемо вираз для оптимального керування в задачі (2), (4) у випадку, коли $B(t) \equiv I$ - одинична матриця, $U \subset R^2$ і множина U_k задано в вигляді [1]:

$$\partial U_k = (\alpha_1 w_1 (1 - \sin^{2k} \varphi), \alpha_2 w_2 (1 - \cos^{2k} \varphi)), \quad (8)$$

де φ обирається з $[0, 2\pi]$

φ	w_1	w_2
$(0; \pi/2]$	1	1
$(\pi/2, \pi]$	-1	1
$(\pi, 3\pi/2]$	-1	-1
$(3\pi/2, 2\pi]$	1	-1

На Рис.1 зображено множини допустимих керувань U_3 та $U = [-1, 1] \times [-1, 1]$.

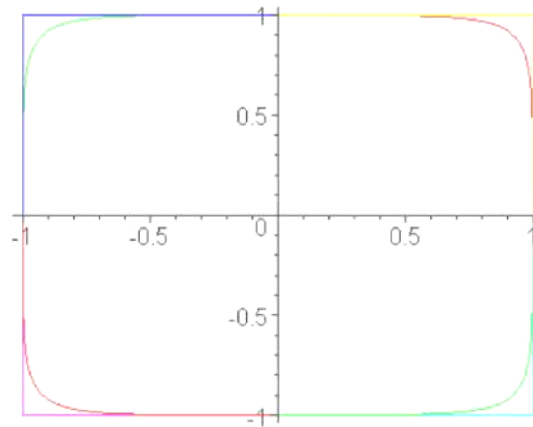


Рис. 1. Множина U_k при $k = 3$

Для задачі (2), (4) випишемо функцію Гамільтона

$$H(t, u_k, x, \phi) = \phi A(t)x + \phi u_k \rightarrow \max_{u_k \in U_k}$$

і спряжену систему з граничними умовами:

$$\begin{aligned} \dot{\phi} &= -A(t)^T \phi, \\ \phi(L) &= c. \end{aligned}$$

Згідно з теоремою Вейєрштрасса функція Гамільтона досягає свого максимуму на границі множини U_k . Тому $H(t, u_k, x, \phi)$ можна переписати у вигляді:

$$H = [\phi A(t)x + \phi_1 \alpha_1 w_1 (1 - \sin^{2k} \varphi) + \phi_2 \alpha_2 w_2 (1 - \cos^{2k} \varphi)] \rightarrow \max_{\varphi \in [0, 2\pi]},$$

де φ - новий параметр керування.

Користуючись принципом максимуму, оптимальне керування знаходимо з умови $\frac{\partial H}{\partial \varphi} = 0$. Отримуємо

$$\operatorname{tg} \varphi = \left(\frac{\phi_2 \alpha_2 w_2}{\phi_1 \alpha_1 w_1} \right)^{\frac{1}{2(k-1)}} \quad (9)$$

якщо $\phi_1 \neq 0$, і $\varphi = \pm \frac{\pi}{2}$ (в залежності від знака ϕ_2) інакше.

Підставляючи (9) в вираз для керуючих параметрів

$$\begin{aligned} u_1 &= \alpha_1 w_1 (1 - \sin^{2k+1} \varphi), \\ u_2 &= \alpha_2 w_2 (1 - \cos^{2k+1} \varphi), \end{aligned}$$

отримаємо

$$u_1^*(t) = \begin{cases} \alpha_1 \cdot \operatorname{sign} \phi_1(t) \cdot \left(1 - \frac{1}{\left(1 + \left| \frac{\phi_1(t) \alpha_1}{\phi_2(t) \alpha_2} \right|^{\frac{1}{k-1}} \right)^k} \right), & \text{якщо } \phi_2(t) \neq 0, \\ \alpha_1 \cdot \operatorname{sign} \phi_1(t), & \text{якщо } \phi_2(t) = 0 \end{cases} \quad (10)$$

$$u_2^*(t) = \begin{cases} \alpha_2 \cdot \operatorname{sign} \phi_2(t) \cdot \left(1 - \frac{1}{\left(1 + \left| \frac{\phi_2(t) \alpha_2}{\phi_1(t) \alpha_1} \right|^{\frac{1}{k-1}} \right)^k} \right), & \text{якщо } \phi_1(t) \neq 0, \\ \alpha_2 \cdot \operatorname{sign} \phi_2(t), & \text{якщо } \phi_1(t) = 0 \end{cases} \quad (11)$$

Отримали наступну крайову задачу

$$\begin{cases} \dot{x} = A(t)y + u_k^*, & x(t_0) = x_0 \\ \dot{\phi} = -A^T(t)\phi, & \phi(T) = c \end{cases}, \quad (12)$$

де u_1^* , u_2^* визначаються з (10), (11) розв'язання, якої в кінцевий момент часу L при кожному c ($\|c\| = 1$) буде задавати точку границі множини досяжності системи (2).

3.2 Побудова множини досяжності в випадку, коли множина, що апроксимує U , має неперервну границю.

Знайдемо тепер вираз для оптимального керування в задачі (2), (4) у випадку, коли $B(t) \equiv I$ і границя множини U_k задано у вигляді:

$$\partial U_k = (R \cos(q_1 + q_2(\varphi - q_1)) + z_1, R \sin(q_1 + q_2(\varphi - q_1)) + z_2). \quad (13)$$

Для задачі (2), (4) функція Гамільтона і спряжена система з граничними умовами будуть мати вигляд:

$$H(t, u_k, x, \phi) = \phi A(t)x + \phi u_k \rightarrow \max_{u_k \in U_k},$$

$$\begin{aligned} \dot{\phi} &= -A^T(t)\phi, \\ \phi(T) &= c. \end{aligned}$$

Відповідно до теореми Вейєрштрасса функція Гамільтона досягає свого максимуму на границі множини U_k . Тому $H(t, u_k, x, \phi)$ можна переписати у вигляді:

$$H = \phi A(t)x + \phi_1 R \cos(q_1 + q_2(\varphi - q_1)) + z_1 + \phi_2 R \cos(q_1 + q_2(\varphi - q_1)) + z_1 \rightarrow \max_{\varphi \in [0, 2\pi]}$$

де φ - новий параметр керування.

Користуючись принципом максимуму, оптимальне керування знаходимо з умови $\frac{\partial H}{\partial \varphi} = 0$. Отримуємо

$$\operatorname{tg}(q_1 + q_2(\varphi - q_1)) = \frac{\phi_2}{\phi_1},$$

якщо $\phi_1 \neq 0$, і $q_1 + q_2(\varphi - q_1) = \pm \frac{\pi}{2}$ (в залежності від знака ϕ_2) інакше.

Тоді

$$\cos^2(q_1 + q_2(\varphi - q_1)) = \frac{1}{1 + \left(\phi_2/\phi_1\right)^2},$$

$$\sin^2(q_1 + q_2(\varphi - q_1)) = \frac{1}{1 + \left(\phi_1/\phi_2\right)^2}, \text{ но}$$

$$\cos(q_1 + q_2(\varphi - q_1)) = \frac{\operatorname{sign}\phi_1}{\left(1 + \left(\phi_2/\phi_1\right)^2\right)^{1/2}},$$

$$\sin(q_1 + q_2(\varphi - q_1)) = \frac{\operatorname{sign}\phi_2}{\left(1 + \left(\phi_1/\phi_2\right)^2\right)^{1/2}}$$

Тоді оптимальне керування має вигляд:

$$u_1^*(t) = \begin{cases} \operatorname{sign}\phi_1(t) \cdot \left(\frac{\sqrt{1+k^2}}{\left(1 + \left(\phi_2/\phi_1\right)^2\right)^{1/2}} + z_1 \right), & \text{якщо } \phi_2(t) \neq 0 \\ \operatorname{sign}\phi_1(t), & \text{якщо } \phi_2(t) = 0 \end{cases} \quad (14)$$

$$u_2^*(t) = \begin{cases} \operatorname{sign}\phi_2(t) \cdot \left(\frac{\sqrt{1+k^2}}{\left(1 + \left(\phi_1/\phi_2\right)^2\right)^{1/2}} + z_2 \right), & \text{якщо } \phi_1(t) \neq 0 \\ \operatorname{sign}\phi_2(t), & \text{якщо } \phi_1(t) = 0 \end{cases} \quad (15)$$

В цьому випадку оптимальне керування буде тільки неперервним, але не диференційованим.

Таким чином, ми отримали наступну крайову задачу:

$$\begin{cases} \dot{x} = A(t)y + u_k^*, & x(t_0) = x_0 \\ \dot{\phi} = -A^T(t)\phi, & \phi(T) = c \end{cases}, \quad (16)$$

де u_1^* , u_2^* визначаються з (14), (15), розв'язання, якої в кінцевий момент часу T при кожному c ($\|c\| = 1$) буде задавати точку границі множини досяжності системи (2).

У загальному випадку, якщо задати рівняння границі $U_k = \{f_1(\varphi), f_2(\varphi)\}$, де φ - новий керуючий параметр, то для задачі (2), (4) функція Гамільтона матиме вигляд:

$$H = [\phi A(t)x + \phi_1 f_1(\varphi) + \phi_2 f_2(\varphi)] \rightarrow \max_{\varphi \in [0, 2\pi]}.$$

Оптимальне значення нового керуючого параметру φ^* можна знайти з принципу максимуму Понтрягіна, і це буде деяка функція, що залежить від $\frac{\phi_1}{\phi_2}$, тобто $\varphi^* = f\left(\frac{\phi_1}{\phi_2}\right)$. Тоді оптимальне значення u_k^* буде деяка функція від $\frac{\phi_1}{\phi_2}$, тобто $u_k^* = \tilde{f}\left(\frac{\phi_1}{\phi_2}\right)$.

4 АЛГОРИТМ ПОБУДОВИ МНОЖИНИ ДОСЯЖНОСТІ ДЛЯ ЛІНІЙНИХ СИСТЕМ.

Крок 1. Для системи (1) записати лінійний функціонал (2), де $\|c\| = 1$

Крок 2. Для множини допустимих керувань побудувати множину, що задовільняє умовам В1) (наприклад, по формулам (8) або (13)) і перейти до задачі з новими керуючими параметрами.

Крок 3. Записати функцію Гамільтона та знайти оптимальне керування для нового параметра керування.

Крок 4. Записати крайову задачу (16), розв'язок якої в момент L дає точку границі множини досяжності в момент L .

Крок 5. Перебираючи значення вектору $\|c\| = 1$ з деяким заданим кроком, розв'язати крайову задачу кроку 4 та отримати точки, що належать границі множини досяжності.

5 ПРИКЛАД

Побудуємо множину досяжності для системи в момент часу $L = 50$:

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= u_1, & x_1(0) &= 0 & u &\in U = [-1, 1] \times [-1, 1] \\ \dot{x}_2 &= 0, 1tx_1 + u_2, & x_2(0) &= 0 \end{aligned} \quad (17)$$

Крок 1. Записуємо лінійний функціонал $\max_{u \in U} J[u] = c^T x(L)$, де $\|c\| = 1$

Крок 2. Записуємо аппроксимацію для множини допустимих керувань

$$U_k = (w_1 (1 - \sin^{2k} \varphi), w_2 (1 - \cos^{2k} \varphi)), w_1 = w_1(\varphi), w_2 = w_2(\varphi)$$

Крок 3. Записуємо функцію Гамільтона та знаходимо оптимальне керування для нового параметра керування по формулам (10), (11)

$$u_{k1}^*(t) = \begin{cases} \text{sign} \phi_1(t) \cdot \left(1 - \frac{1}{\left(1 + \left| \frac{\phi_1(t)}{\phi_2(t)} \right|^{\frac{1}{k-1}} \right)^k} \right), & \text{якщо } \phi_2(t) \neq 0, \\ \text{sign} \phi_1(t), & \text{якщо } \phi_2(t) = 0 \end{cases}$$

$$u_{k2}^*(t) = \begin{cases} \text{sign} \phi_2(t) \cdot \left(1 - \frac{1}{\left(1 + \left| \frac{\phi_2(t)\alpha_2}{\phi_1(t)\alpha_1} \right|^{\frac{1}{k-1}} \right)^k} \right), & \text{якщо } \phi_1(t) \neq 0, \\ \text{sign} \phi_2(t), & \text{якщо } \phi_1(t) = 0 \end{cases}$$

Крок 4. Записуємо крайову задачу (16), розв'язок якої в момент $L = 50$ дає точку границі множини досяжності в момент $L = 50$.

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= u_{k1}^*, & x_1(0) &= 0, \\ \dot{x}_2 &= 0, 1tx_1 + u_{k2}^*, & x_2(0) &= 0, \\ \dot{\phi}_1 &= -0.1t\phi_2, & \phi_1(50) &= c_1, \\ \dot{\phi}_2 &= 0, & \phi_2(50) &= c_2 \end{aligned}$$

де u_1^* u_2^* знаходяться по формулам (10), (11).

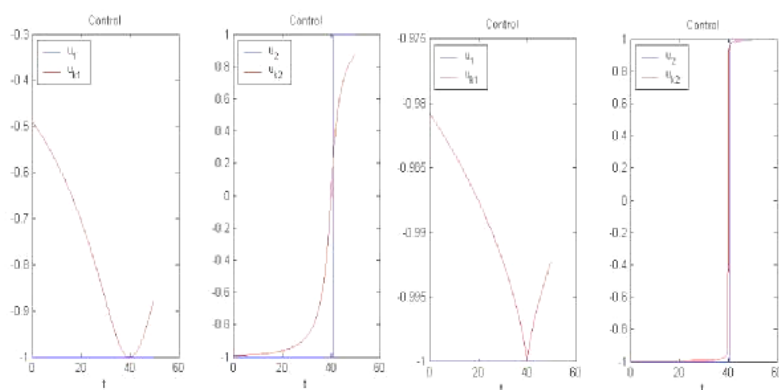
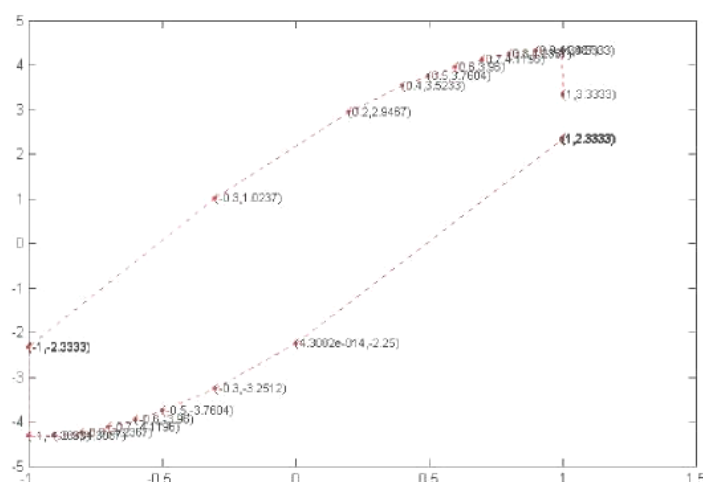
Крок 5. Перебираючи значення вектору $c = (\sin(\gamma), \cos(\gamma))$, де $\gamma \in [0, 2\pi]$ з кроком $\pi/10$, розв'язуємо крайову задачу кроку 4 та отримуємо точки, що належать границі множини досяжності.

На малюнку 1 зображено керування $u(t)$ (синім) системи (17) та керування $u_k^*(t)$ (червоним) для деякого вектора c . При збільшенні k керування $u_k(t)$ залишається неперервним і апроксимує розривне керування $u(t)$.

На малюнку 2 зображено отриману множину досяжності системи (17) в момент часу $L = 50$ для $k = 20$

6 ВИСНОВКИ

Таким чином, в статті розглянуто метод наближеної побудови множини досяжності для задач оптимального керування. Розглянуто випадок задач з розривним оптимальним керуванням. Запропоновано спосіб побудови множини допустимих керувань для наближеної задачі керування, що забезпечує неперервність оптимального керування і близькість до траєкторій вихідної задачі.

Рис. 2. Керування системи при $k = 2$ та $k = 6$ Рис. 3. Множина досяжності при $k = 20$

ЛІТЕРАТУРА

- [1] Кичмаренко О.Д., Платонова Е.В. Построение аппроксимации множества достижимости для линейных задач управления // Збірник праць Інституту математики НАН України. – 2017. – Т. 31. – С. 163-170.
- [2] Понтрягин Л.С., Болтянский В.Г., Гамкрелидзе Р.В., Мищенко Е.Ф. Математическая теория оптимальных процессов — М.: Наука, 1983. 393 с.
- [3] Новикова А.О. Построение множеств достижимости некоторых управляемых систем пиксельным методом // Сборник статей молодых ученых факультета ВМК МГУ. 2012. № 9, С. 136–153.
- [4] Беллман Р. Динамическое программирование. – М.: Иностранная литература, 1960. – 400 с.
- [5] Черноушко Ф. Л. Эллипсоидальная аппроксимация множеств достижимости линейной системы с неопределенной матрицей // Прикладная математика и механика. 1996. Т. 60, № 6. С. 940–950.

- [6] *Благодатских В.И.* Введение в оптимальное управление (линейная теория): Учебник / В.И. Благодатских. Под ред. В.А. Садовниченко. - М.: Висш. шк., 2001. - 239 с.: ил.
- [7] *Сокол В.А., Тынянский Н.Т.* Приближённый метод решения линейной задачи оптимального быстрого действия. - Журнал выч. математики и мат. физики, 1980, №2.

O. D. Kichmarengo

Candidate of physical and mathematical sciences, associate professor, department of optimal control and economic cybernetics,
Odessa I.I. Mechnikov National University, Odessa, Ukraine
k.olga@paco.net

Ye.V. Platonova

Assistant, department of optimal control and economic cybernetics,
Odessa I.I. Mechnikov National University, Odessa, Ukraine
jane.platonova@gmail.com

APPROXIMATE METHOD OF CONSTRUCTION OF THE SET OF THE REACH OF A CONTROLLED SYSTEM

In the article the approximate method of construction of the set of the reach of a controlled system is considered. It is based on the approximation of the set of acceptable controls. Two approximations of the set of acceptable controls are written, for which the dependencies of optimal controls on the new parameters are obtained. The method is described step by step for a linear system, an example is given.

*Отримано редакцією 01.10.2018
Прийнято до друку 22.12.2018*

С. Т. Акопян

Магістрантка, Донецький національний університет імені Василя Стуса,
Вінниця, Україна

ORCID: 0000-0001-8427-2852

Ю.С. Кудрич

Асистент,

Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, Україна,
uliakudrych1994@gmail.com

УДК 517.94

PACS 02,03,05,06,07

DOI: 10.31651/2076-5851-2018-1-88-98

ПОТОЧКОВІ ОЦІНКИ СЛАБКИХ РОЗВ'ЯЗКІВ КВАЗІЛІНІЙНИХ ЕЛІПТИЧНИХ РІВНЯНЬ ДИВЕРГЕНТНОГО ВИДУ З НЕСТАНДАРТНИМИ УМОВАМИ ЗРОСТУ ТА МОЛОДШИМИ ЧЛЕНАМИ

В роботі розглядається квазілінійне еліптичне рівняння дивергентного виду з нестандартними умовами зросту та молодшою частиною. Доведено основний результат роботи: нерівність Гарнака для слабких розв'язків квазілінійних рівнянь дивергентного виду з нестандартними умовами зросту та молодшими членами.

Ключові слова: квазілінійні еліптичні рівняння, нерівність Гарнака, поточкові оцінки, слабкий розв'язок, потенціали Вольфа.

1. Вступ

Подана робота присвячена доведенню поточкових оцінок для слабких невід'ємних розв'язків неоднорідних квазілінійних еліптичних рівнянь дивергентного типу з молодшою частиною. Наш результат узагальнює відомий класичний результат Т. Kilpelainen, J. Maly (див. [1]), які за допомогою нелінійних потенціалів Вольфа довели поточкові оцінки розв'язків квазілінійного еліптичного рівняння p -Лапласа з межею μ в правій. В подальшому, ці оцінки були узагальнені на строго нелінійні рівняння (див. [2]) та на строго нелінійні субеліптичні квазілінійні рівняння (див. роботу [3]). Отримані результати було застосовано для подальшого вивчення питань розв'язності та регулярності розв'язків для різноманітних лінійних та нелінійних рівнянь (див., наприклад, роботи J. Maly, W. Ziemer [4], G. Mingione [5], I.I. Skrypnik [6]). Завдяки тому, що деякі квазілінійні рівняння з нестандартними умовами зросту використовуються при моделюванні поведінки електрореологічних рідин (M. Ruzicka [7]), якісна теорія для таких рівнянь постійно розвивається, викликаючи до себе зацікавленість з боку дослідників. Наприклад, для рівнянь вигляду

$$-\operatorname{div}(|\nabla u|^{p(x)-2} \nabla u) + V|u|^{p(x)-2} u = f$$

було вивчено питання локальної регулярності розв'язку, доведена нерівність Гарнака, отриманий критерій Вінера при природніх припущеннях на функцію $p(x)$. Огляд відповідних результатів можна знайти в статтях Y.A. Alkhutov, O.V. Krasheninnikova [8], V. Liskevich, I.I. Skrypnik [9]. Приклади, які було побудовано M. Giaquinta [10] та P. Marcellini [11], показали, що за умов $t^{p-1} \leq g(t) \leq t^{q-1}$ на функцію $g(t)$ існує необмежений розв'язок рівняння (якщо p та q достатньо «далекі» один від одного). Для рівнянь

$$- \operatorname{div} \left(g(a(x), \nabla u) \frac{\nabla u}{|\nabla u|} \right) = f(x)$$

з коефіцієнтами, для яких потенціали Вольфа будуть скінченними, варто очікувати, що нерівність Гарнака матиме місце (див. [14]). Основна трудність, яка виникатиме на шляху доведення цієї нерівності полягатиме в тому, що ні методика Е. De Giorgi, ні метод Ж. Мосера в цьому випадку не працюють. Але використовуючи ітераційну техніку роботи [1], яка була продемонстрована для рівняння p -Лапласа, можна довести аналогічний результат і для рівнянь, що розглядаються. Спираючись також на роботу [14], в роботі проведена схема доведення нерівності Гарнака за допомогою адаптації вищезгаданої ітераційної методики Т. Кілперайлен, Ж. Малу для слабких невідомих розв'язків квазілінійних еліптичних рівнянь дивергентного виду з молодшою частиною.

Отже, розглянемо квазілінійне еліптичне рівняння дивергентного виду з нестандартними умовами зросту і молодшою частиною $b(x, u, \nabla u)$

$$- \operatorname{div} A(x, \nabla u) + b(x, u, \nabla u) = f(x). \quad (1)$$

де $f(x) \in L^1(\Omega)$. Припустимо, що функція $A(x, \xi): \Omega \times \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^n$, що задовольняє наступним умовам:

- 1) $A(x, \xi)$ задовольняє умові Каратеодорі;
- 2) $A(x, \xi) \geq \mu_1 g(\xi) |\xi|$,
- 3) $|A(x, \xi)| \leq \mu_2 g(\xi)$,
- 4) $|b(x, u, \xi)| \leq c_1 g(u) + c_2 g(|\xi|)$,

з деякими сталими $\mu_1, \mu_2, c_1, c_2 > 0$. Розглянемо випадок:

$$g \in C(\mathbb{R}_+^1), \left(\frac{t}{\tau}\right)^{p-1} \leq \frac{g(t)}{g(\tau)} \leq \left(\frac{t}{\tau}\right)^{q-1}, 0 < \tau \leq t, 1 < p \leq 1 < n. \quad (2)$$

Модельним прикладом рівняння (1) служить

$$- \operatorname{div} \left(g(|\nabla u|) \frac{\nabla u}{|\nabla u|} \right) + b(x, u, \nabla u) = f(x), \quad (3)$$

або

$$- \operatorname{div} \left(g(|\nabla u|) \frac{\nabla u}{|\nabla u|} \right) + g(u) + g(|\nabla u|) = f(x).$$

2. Основний результат роботи: нерівність Гарнака для слабких розв'язків квазілінійних рівнянь дивергентного виду з нестандартними умовами зросту та молодшими членами

Вважатимемо, що функціональний простір слабких розв'язків рівняння (1), $W^{1,G}(\Omega)$, визначений згідно з наступним означенням слабого розв'язку рівняння (1).

Означення 1. Будемо казати, що u - слабкий розв'язок рівняння (1), якщо $u \in W^{1,G}(\Omega)$ та задовольняє наступній інтегральній тотожності

$$\int_{\Omega} A(x, \nabla u) \nabla \varphi dx + \int_{\Omega} b(x, u, \nabla u) \varphi dx = \int_{\Omega} f \varphi dx$$

для всіх $\varphi \in W^{1,G}(\Omega)$.

Для рівняння (3) приходимо до наступного означення слабого розв'язку :

Означення 2. Будемо казати, що u - слабкий розв'язок рівняння (1), якщо $u \in W^{1,G}(\Omega)$ та задовольняє наступній інтегральній тотожності

$$\int_{\Omega} \left(g(|\nabla u|) \frac{\nabla u}{|\nabla u|} \right) \nabla \varphi dx + \int_{\Omega} b(x, u, \nabla u) \varphi dx = \int_{\Omega} f \varphi dx \quad (4)$$

для всіх $\varphi \in W^{1,G}(\Omega)$.

Сформулюємо та доведемо поточкові оцінки невід’ємних слабких розв’язків рівняння (1) у термінах потенціалів Вольфа $W_{\beta,g}^f(x_0, R)$

$$W_{\beta,g}^f(x_0, R) := \sum_{j=0}^{\infty} \rho_j \bar{g} \left(\rho_j^{\beta-n} \int_{B_{\rho_j}(x_0)} |f| dx \right), \rho_j = \frac{R}{2^j}, j = 1, 2, \dots$$

де $\bar{g}$ є обернена функція до функції g .

Основними результатами роботи є наступні теореми.

Теорема 1. Нехай $u \in W^{1,G}(\Omega) \cap L^\infty$ - невід’ємний слабкий розв’язок рівняння (1) та умови 1)-4) та (2) виконуються. Тоді існують сталі $c_1, c_2 > 0$, котрі залежать тільки від p, q, n, μ_1, μ_2 такі, що для майже всіх $x_0 \in \Omega, B_{4\rho}(x_0) \subset \Omega$ має місце наступна оцінка:

$$u(x_0) \leq c_1 W_{1,g}^f(x_0, \rho) \quad (5)$$

або

$$g^{1+\lambda_0} \left(\frac{u(x_0)}{\rho} \right) \leq c_2 \rho^{-n} \int_{B_\rho(x_0)} g^{1+\lambda_0} \left(\frac{u}{\rho} \right) dx \quad (6)$$

де $0 < \lambda_0 < \frac{1}{n-1}$.

Теорема 2. Нехай $u \in W^{1,G}(\Omega) \cap L^\infty$ - є невід’ємний слабкий розв’язок рівняння (1), $f \geq 0$ та умови 1)-4) та (2) виконані. Тоді існують сталі $c_3, c_4 > 0$, котрі залежать тільки від p, q, n, μ_1, μ_2 такі, що для майже всіх $x_0 \in \Omega, B_{4\rho}(x_0) \subset \Omega$ має місце наступна оцінка:

$$c_3 W_{1,g}^f(x_0, \rho) \leq u(x_0) \leq c_4 \inf_{B_\rho(x_0)} u + c_4 W_{1,g}^f(x_0, 2\rho). \quad (7)$$

3. Допоміжні твердження та леми

Методика доведення теорем 1 та 2 буде спиратися на результати роботи І.І. Скрипник, К. О.Буряченко [14] з додаванням молодшого члена $b(x, u, \nabla u)$ —це леми типу De Giorgi та Kilpelainen-Maly. В наслідок умови (2) справджується така нерівність

$$g(a)b \leq \varepsilon g(a)a + g\left(\frac{b}{\varepsilon}\right)b, a, b, \varepsilon > 0. \quad (8)$$

Дійсно, якщо $b \leq \varepsilon a$, то $g(a)b \leq \varepsilon g(a)a$. Якщо $b \geq \varepsilon a$, то $g(a)b \leq g\left(\frac{b}{\varepsilon}\right)b$. Позначимо через γ деяку сталу, що залежить лише від p, q, n, μ_1, μ_2 . Для доведення теорем 1 та 2 нам знадобляться наступні твердження.

Лема 1. Нехай $0 < \lambda < \min\{1, p-1\}$ та $m > q$. Тоді, для кожного слабого розв’язку u рівняння (1), деяких $0 < l, \delta, 0 < r < \rho$ та функції $\xi \in C_0^\infty(B_r(x_0))$, які задовольняють умовам

$$0 \leq \xi \leq 1, \xi(x) \equiv 1, \forall x \in B_{\frac{r}{2}}(x_0), |\nabla \xi| \leq \frac{r}{2}$$

справедлива наступна оцінка:

$$\begin{aligned} \int_L \left(1 + \frac{u-l}{\delta}\right)^{-1-\lambda} G(|\nabla u|) \xi^m dx &\leq \gamma \delta r^{-1} \int_L \left(1 + \frac{u-l}{\delta}\right)^{-1-\lambda} G(u) \xi^m dx + \\ &+ \gamma \delta r^{-1} g^{-\lambda_0} \left(\frac{\delta}{r}\right) \int_L g^{1+\lambda_0} \left(\frac{\delta}{r} \left(1 + \frac{u-l}{\delta}\right)\right) \xi^{m-q} dx + \\ &+ \int_L g \left(\frac{\delta}{r} \left(1 + \frac{u-l}{\delta}\right)\right) \xi^m dx + \gamma \delta \int_{B_r(x_0)} f dx, \end{aligned} \quad (9)$$

де $L = B_r(x_0) \cap \{u > l\}$, $\lambda_0 = \lambda \frac{q-1}{p-1}$.

Доведення: Візьмемо $\varphi = \left(\int_l^u \left(1 + \frac{s-l}{\delta}\right)^{-1-\lambda} ds \right)_+ \xi^m$ у якості пробної функції в інтегральній тотожності (4), що відповідає рівнянню (1). Використаємо умови 2)-4) та нерівність

$$\left(\int_l^u \left(1 + \frac{s-l}{\delta}\right)^{-1-\lambda} ds \right)_+ \leq \gamma \delta, \text{ отримуємо}$$

$$\int_L \left(1 + \frac{u-l}{\delta}\right)^{-1-\lambda} G(|\nabla u|) \xi^m dx \leq \gamma \delta r^{-1} \int_L g(|\nabla u|) \xi^{m-1} dx +$$

$$+ \gamma \delta r^{-1} \int_L g(u) \xi^m dx + \gamma \delta \int_L f \xi^m dx.$$

Використаємо нерівність (8) для $\varepsilon = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{s-l}{\delta}\right)^{-1-\lambda}$, $a = |\nabla u|$, $b = \frac{\gamma \delta}{r \xi}$,

$$\gamma \delta r^{-1} \int_L g(|\nabla u|) \xi^{m-1} dx \leq \frac{1}{2} \int_L \left(1 + \frac{u-l}{\delta}\right)^{-1-\lambda} G(|\nabla u|) \xi^m dx + \gamma \int_L g \left(\frac{\delta}{r} \left(1 + \frac{u-l}{\delta}\right)^{1+\lambda} \right) \xi^{m-q} dx$$

Використаємо нерівність (8) для $\varepsilon = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{s-l}{\delta}\right)^{-1-\lambda}$, $a = |u|$, $b = \frac{\gamma \delta}{r \xi}$,

$$\gamma \delta r^{-1} \int_L g(|u|) \xi^{m-1} dx \leq \frac{1}{2} \int_L \left(1 + \frac{u-l}{\delta}\right)^{-1-\lambda} G(|u|) \xi^m dx + \gamma \int_L g \left(\frac{\delta}{r} \left(1 + \frac{u-l}{\delta}\right)^{1+\lambda} \right) \xi^{m-q} dx$$

Вищевказані оцінки разом з нерівністю

$$g \left(\frac{\delta}{r} \left(1 + \frac{u-l}{\delta}\right)^{1+\lambda} \right) \leq g^{-\lambda_0} \left(\frac{\delta}{r} \right) g^{1+\lambda_0} \left(\frac{\delta}{r} \left(1 + \frac{u-l}{\delta}\right) \right)$$

допомагають нам отримати необхідну оцінку (9). Покладемо тепер

$$v = \frac{1}{\delta} \left(\int_l^u \left(1 + \frac{s-l}{\delta}\right)^{-\frac{1+\lambda}{p}} ds \right) r_+, F(t) = \int_0^t g(\tau) d\tau,$$

$$\omega = \frac{r}{\delta} \frac{F \left(\frac{\delta}{r} v^{\frac{1}{p-1-\lambda}} \right)}{\left(1 + \frac{u-l}{\delta}\right)^{1+\lambda}}.$$

Тоді з (2) маємо $\frac{1}{q} G(t) \leq F(t) \leq \frac{1}{p} G(t)$.

Лема 2. Нехай виконані умови Лема 1. Тоді справедлива наступна оцінка

$$\int_L |\nabla(\omega \xi^m)| dx \leq \gamma r^{-1} g^{-\lambda_0} \left(\frac{\delta}{r} \right) \int_L g^{1+\lambda_0} \left(\frac{\delta}{r} \left(1 + \frac{u-l}{\delta}\right) \right) \xi^{m-q} dx +$$

$$+ \gamma \delta r^{-1} \int_L \left(1 + \frac{u-l}{\delta}\right)^{-1-\lambda} G(u) \xi^m dx + \gamma \int_{B_r(x_0)} f dx. \quad (10)$$

Доведення. Зазначимо, що $v \leq \gamma \left(1 + \frac{u-l}{\delta}\right)^{\frac{p-1-\lambda}{p}}$. Покладемо в (8)

$$\varepsilon = 1, a = \frac{\delta}{r} \left(1 + \frac{u-l}{\delta}\right),$$

$b = |\nabla u|$, тоді для всіх $x \in L$, будемо мати

$$|\nabla(\omega \xi^m)| \leq \frac{\gamma g \left(\frac{\delta}{r} \left(1 + \frac{u-l}{\delta}\right) \right) |\nabla u| \xi^m}{\delta \left(1 + \frac{u-l}{\delta}\right)^{1+\lambda}} + \frac{\gamma g \left(\frac{\delta}{r} \left(1 + \frac{u-l}{\delta}\right) \right)}{r \left(1 + \frac{u-l}{\delta}\right)^{\lambda}} \xi^{m-1} \leq$$

$$\begin{aligned} &\leq \frac{\gamma}{\delta} \left(1 + \frac{u-l}{\delta}\right)^{-1-\lambda} G(|\nabla u|) \xi^m + \frac{\gamma}{r} \left(1 + \frac{u-l}{\delta}\right)^{-\lambda} g\left(\frac{\delta}{r} \left(1 + \frac{u-l}{\delta}\right)\right) \xi^{m-1} \leq \\ &\leq \frac{\gamma}{\delta} \left(1 + \frac{u-l}{\delta}\right)^{-1-\lambda} G(|\nabla u|) \xi^m + \gamma \delta r^{-1} \int_L \left(1 + \frac{u-l}{\delta}\right)^{-1-\lambda} G(u) \xi^m dx + \\ &\quad + \frac{\gamma}{r} g^{-\lambda_0} \left(\frac{\delta}{r}\right) g^{1+\lambda_0} \left(\frac{\delta}{r} \left(1 + \frac{u-l}{\delta}\right)\right) \xi^{m-1}. \end{aligned}$$

В останній нерівності доданок з $\left(1 + \frac{u-l}{\delta}\right)^{-1-\lambda} G(|\nabla u|) \xi^m$ оцінимо згідно з Лемою 1 (див. нерівність (9)). Це і буде доводити (10).

Покладемо $r_j = \frac{\rho}{2^j}$, $B_j = B_{r_j}(x_0)$, $j = 0, 1, 2, \dots$

а також

$$A_j(l) := r_j^{-n} g^{-1-\lambda_0} \left(\frac{l-l_j}{r_j}\right) \int_{B_j \cap \{u > l_j\}} g^{1+\lambda_0} \left(\frac{u-l_j}{r_j}\right) \xi_j^{m-q} dx. \quad (11)$$

Візьмемо $l_0 = 0$, а кожне наступне l_{j+1} , $j \geq 0$ визначемо з умови

$$A_j(l_{j+1}) = k.$$

Тут $k \in (0, 1)$ - фіксована додатна стала, яка залежить тільки від p, q, n, μ_1, μ_2 та буде визначена в процесі доведення. Позначимо також через

$$\delta_j(l) = l - l_j, \delta_j = \delta_j(l_{j+1}) = l_{j+1} - l_j,$$

$$L_j = B_j \cap \{u > l_j\},$$

$$\xi_j \in C_0^\infty(B_j), 0 \leq \xi \leq 1, \xi_j(x) \equiv 1, \forall x \in B_{j+1}, |\nabla \xi_j| \leq \frac{2}{r_j}.$$

Наступна Лема лежить в основі метода Т. Kilpelainen, J. Maly та є основним допоміжним результатом для доведення оцінок в теоремах 1 та 2.

Лема 3. Для всіх $j \geq 1$ має місце наступна оцінка

$$\delta_j \leq \frac{1}{2} \delta_{j-1} + \gamma r_j \bar{g} \left(r_j^{1-n} \int_{B_j} f dx \right). \quad (12)$$

Доведення. Зафіксуємо деяке $j \geq 1$ та вважатимемо

$$\delta_j \geq \frac{1}{2} \delta_{j-1}.$$

У протилежному випадку нерівність (12) очевидна. Встановимо, що

$$|L_j| \leq 2^n r_j^n k. \quad (13)$$

Насправді, для $x \in L_j$, $\xi_{j-1} = 1$ та $\frac{u-l_{j-1}}{\delta_{j-1}} = 1 + \frac{u-l_j}{\delta_{j-1}} \geq 1$ має місце нерівність

$$\begin{aligned} |L_j| &= g^{-1-\lambda_0} \left(\frac{\delta_{j-1}}{r_{j-1}}\right) \int_{L_j} g^{1+\lambda_0} \left(\frac{\delta_{j-1}}{r_{j-1}}\right) \xi_{j-1}^{m-q} dx \leq \\ &\leq g^{-1-\lambda_0} \left(\frac{\delta_{j-1}}{r_{j-1}}\right) \int_{L_j} g^{1+\lambda_0} \left(\frac{u-l_{j-1}}{r_{j-1}}\right) \xi_{j-1}^{m-q} dx = r_{j-1}^n k. \end{aligned}$$

Враховуючи умови $A_j(l_{j+1}) = k$, а також (11), остання оцінка доводить (13).

Оцінемо члени в правій частині (11) при $l = l_{j+1}$. Для цього розкладемо $L_j = L'_j \cup L''_j$. Тут $L' := \left\{x \in L_j : \frac{u-l_j}{\delta_j} < \varepsilon\right\}$. Малий параметр $\varepsilon > 0$ буде визначений пізніше.

З умов (2) та (13) отримаємо:

$$\begin{aligned} \int_{L_j} g^{1+\lambda_0} \left(\frac{u-l_j}{r_j} \right) \xi_j^{m-q} dx &\leq \varepsilon^{(1+\lambda_0)(p-1)} g^{1+\lambda_0} \left(\frac{\delta_j}{r_j} \right) |L_j| \leq \\ &\leq 2^n \varepsilon^{(1+\lambda_0)(p-1)} r_j^n g^{1+\lambda_0} \left(\frac{\delta_j}{r_j} \right) k. \end{aligned} \quad (14)$$

Покладемо $v_j = \frac{1}{\delta_j} \left(\int_{l_j}^u \left(1 + \frac{s-l_j}{\delta_j} \right)^{-\frac{1+\lambda}{p}} ds \right)$ та $\omega_j = \frac{r_j}{\delta_j} \frac{F\left(\frac{\delta_j}{r_j} v_j^{\frac{p}{p-1-\lambda}}\right)}{\left(1 + \frac{u-l_j}{\delta_j}\right)^{1+\lambda}}$.

Тут $F(t) = \int_0^t g(\tau) d\tau$. Виберемо λ з умови $0 < \lambda < \frac{p-1}{(q-1)(n-1)+n}$. Для всіх $x \in L_j''$ має місце наступна оцінка

$$g^{1+\lambda_0} \left(\frac{u-l_j}{r_j} \right) \leq \gamma(\varepsilon) g^{-\frac{1}{n-1}+\lambda_0} \left(\frac{\delta_j}{r_j} \right) g^{\frac{n}{n-1}} \left(\frac{u-l_j}{r_j} \right) \left(1 + \frac{u-l_j}{\delta_j} \right)^{-\lambda \frac{n}{n-1}}. \quad (15)$$

Крім того

$$\gamma^{-1}(\varepsilon) v_j^{\frac{p}{p-1-\lambda}} \leq \frac{u-l_j}{\delta_j} \leq \gamma(\varepsilon) v_j^{\frac{p}{p-1-\lambda}}. \quad (16)$$

Використовуючи припущення $\delta_j \geq \frac{1}{2} \delta_{j-1}$, а також лему 2, отримаємо

$$\begin{aligned} \int_{L_j''} g^{1+\lambda_0} \left(\frac{u-l_j}{r_j} \right) \xi_j^{m-q} dx &\leq \gamma(\varepsilon) g^{-\frac{1}{n}+\lambda_0 \frac{n-1}{n}} \left(\frac{\delta_j}{r_j} \right) \times \\ &\times \left(\int_{L_j''} \frac{g^{\frac{n}{n-1}} \left(\frac{\delta_j}{r_j} v_j^{\frac{p}{p-1-\lambda}} \right)}{\left(1 + \frac{u-l_j}{\delta_j} \right)^{\lambda \frac{n}{n-1}}} \xi_j^{m-q} dx \right)^{\frac{n-1}{n}} \left(\int_{L_j''} g^{1+\lambda_0} \left(\frac{u-l_j}{\delta_j} \right) \xi_j^{m-q} dx \right)^{\frac{1}{n}} \leq \\ &\leq \gamma(\varepsilon) r_j k^{\frac{1}{n}} g^{\lambda_0} \left(\frac{\delta_j}{r_j} \right) \left(\int_{L_j} \left(\omega_j \xi_j^{(m-q) \frac{n}{n-1}} \right)^{\frac{n}{n-1}} dx \right)^{\frac{n-1}{n}} \leq \\ &\leq \gamma(\varepsilon) r_j k^{\frac{1}{n}} g^{\lambda_0} \left(\frac{\delta_j}{r_j} \right) \int_{L_j} \left| \nabla \left(\omega_j \xi_j^{(m-q) \frac{n}{n-1}} \right)^{\frac{n}{n-1}} \right| dx \leq \gamma(\varepsilon) r_j k^{\frac{1}{n}} g^{\lambda_0} \left(\frac{\delta_j}{r_j} \right) \times \\ &\times \left(g^{-\lambda} \left(\frac{\delta_j}{r_j} \right) \int_{L_j} g^{1+\lambda_0} \left(\frac{\delta_j}{r_j} \left(1 + \frac{u-l_j}{\delta_j} \right) \right) \xi_j^{(m-q) \frac{n-1}{n}-q} dx + \right. \\ &\left. + \gamma \delta r^{-1} \int_L \left(1 + \frac{u-l}{\delta} \right)^{-1-\lambda} G(u) \xi^m dx + r_j \int_{B_j} f dx \right). \end{aligned} \quad (17)$$

Враховуючи вибір m з умов $(m-q) \frac{n-1}{n} - q \geq 1$ отримаємо

$$\int_{L_j} g^{1+\lambda_0} \left(\frac{\delta_j}{r_j} \left(1 + \frac{u-l_j}{\delta_j} \right) \right) \xi_j dx \leq \gamma(\varepsilon) r_j^n g^{1+\lambda_0} \left(\frac{\delta_j}{r_j} \right) k. \quad (18)$$

Тоді з оцінок (14), (17) та (18) приходимо до нерівності

$$k \leq 2^n \varepsilon^{(1+\lambda)(p-1)} k + \gamma(\varepsilon) k^{\frac{1}{n}} \left(k + g^{-1} \left(\frac{\delta_j}{r_j} \right) r_j^{1-n} \int_{B_j} f dx \right). \quad (19)$$

Вибираємо ε достатньо малим, $2^n \varepsilon^{(1+\lambda)(p-1)} = \frac{1}{4}$, а далі вибираємо

$k = k(\varepsilon): \gamma(\varepsilon)k^{\frac{1}{n}} = \frac{1}{4}$. Тоді з (19) буде слідувати (12). Лема 3 доведена.

Повернемося до доведення теореми 1, використовуючи доведені твердження (леми 1-3)

Нерівність (12) просумуємо по $j = 1, 2, \dots, I - 1$.

$$l_I \leq \gamma \delta_0 + \gamma W_{1,g}^f(x_0, 2\rho). \quad (20)$$

З визначення l_I маємо, що $\delta_0 < \infty$, тоді послідовність $\{l_j\}_{j \in \mathbb{N}}$ збігається та $\delta_j \rightarrow 0$ при $j \rightarrow \infty$. Перейдемо до границі $I \rightarrow \infty$ в (20). Нехай $l := \lim_{j \rightarrow \infty} l_j$. Тоді

$$\frac{1}{r_j^n} \int_{B_j} (u - l)_+^{(1+\lambda_0)(p-1)} \leq \gamma \delta_j^{(1+\lambda_0)(p-1)} \rightarrow 0, j \rightarrow \infty.$$

Вибираємо в якості x_0 лебегову точку функції $\int_{B_j} (u - l)_+^{(1+\lambda_0)(p-1)}$. Матимемо: $u(x_0) \leq l$. Якщо ж $u(x_0) \geq 2\gamma W_{1,g}^f(x_0, 2\rho)$, тоді з (20) слідує друга оцінка теореми 1. Теорема 1 повністю доведена.

В основі доведення теореми 2 лежать наступні дві леми.

Нехай $\psi(t) = \frac{F(t)}{t}$, $t > 0$, тоді справджується наступне твердження. Для нашого випадку воно аналогічно твердженню роботи [2] без молодших членів.

Лема 4. [2]. Нехай виконані припущення теореми 2, $1 < \sigma_0 < 1$, $0 < r < \rho$. Тоді існує додатна стала γ , яка залежить тільки від p, q, n, μ_1 , така що

$$\left(\frac{1}{(\sigma' r)^n} \int_{B_{\sigma' r}(x_0)} \psi^{s_0} \left(\frac{u}{\sigma' r} \right) dx \right)^{\frac{1}{s_0}} \leq \left(\frac{\gamma}{(\sigma - \sigma')^q} \frac{1}{(\sigma r)^n} \int_{B_{\sigma r}(x_0)} \psi^s \left(\frac{u}{\sigma r} \right) dx \right)^{\frac{1}{s}}, \quad (21)$$

для всіх $0 < \sigma_0 \leq \sigma' < \sigma < 1$ та для всіх $0 < s < s_0 < \frac{n}{n-1}$.

Доведення. Нехай $k \geq 1$ найменше ціле число, таке що $\left(\frac{n}{n-1}\right)^k s_0 \leq s$. Для $j = 1, 2, \dots, k$ покладемо $r_j = \left(\sigma' + (\sigma - \sigma') \frac{j}{k}\right) r$, $B_j = B_{r_j}(x_0)$ нехай $\xi_j \in C_0^\infty(B_j)$, $0 \leq \xi_j \leq 1$, $\xi_j = 1$ в B_{j-1} та $|\nabla \xi_j| \leq \frac{\gamma k}{(\sigma - \sigma') r}$. Покладемо $\xi_j = 1 - \left(\frac{n-1}{n}\right)^j s_0 > 0$ та $\psi_j = \xi_j^q \psi^{1-\varepsilon_j} \left(\frac{u}{r_j}\right)$. Відмітимо також, що

$$\frac{p-1}{p} \frac{g(t)}{t} \leq \psi'(t) = \frac{g(t)}{t} - \frac{F(t)}{t^2} \leq \frac{q-1}{q} \frac{g(t)}{t}.$$

З теореми вкладення Соболева та нерівності (8) буде слідувати

$$\begin{aligned} \left(\int_{B_j} \psi_j^{\frac{n}{n-1}} dx \right)^{\frac{n-1}{n}} &\leq \gamma \int_{B_j} |\nabla \psi_j| dx \leq \\ &\leq \gamma \int_{B_j} \psi^{1-\varepsilon_j} \left(\frac{u}{r_j}\right) |\nabla \xi_j| \xi_j^{q-1} dx + \gamma \int_{B_j} \psi^{-\varepsilon_j} \left(\frac{u}{r_j}\right) \frac{g\left(\frac{u}{r_j}\right)}{u} |\nabla u| \xi_j^q dx. \end{aligned} \quad (22)$$

Підставимо в означення слабкого розв'язку $\varphi = \psi^{-\varepsilon_j} \left(\frac{u}{r_j}\right) \xi_j^q$ та за допомогою умови (2) і (8) отримаємо:

$$\int_{B_j} u^{-1} \psi^{-\varepsilon_j} \left(\frac{u}{r_j}\right) G(|\nabla u|) \xi_j^q dx \leq \gamma \int_{B_j} \psi^{-\varepsilon_j} \left(\frac{u}{r_j}\right) g\left(\frac{u}{(\sigma - \sigma') r}\right) |\nabla \xi_j| dx \leq$$

$$\leq \frac{\gamma}{(\sigma-\sigma')^q} \int_{B_j} \psi^{1-\varepsilon_j} \left(\frac{u}{r_j} \right). \quad (23)$$

З нерівностей (22), (23) буде слідувати

$$\left(\int_{B_j} \psi_j^{\frac{n}{n-1}} dx \right)^{\frac{n-1}{n}} \leq \frac{\gamma}{(\sigma-\sigma')^q} \int_{B_{j+1}} \psi_{j+1}^{\frac{n}{n-1}} dx.$$

Інтегруючи останню нерівність отримуємо необхідну оцінку (21).

Наступна лема – слабка нерівність Гарнака. Нагадаємо, що у випадку двофазних інтегральних функціоналів подібний результат був отриманий М. Colombo, G. Varoni, G. Mingione [15]. Доведемо аналог цього результату для нашого рівняння.

Лема 5. Нехай виконані умови теореми 2, тоді для $0 < s_0 < \frac{n}{n-1}$ і будь-якого $0 < r \leq \rho$ має місце наступна нерівність:

$$\left(r^{-n} \int_{B_{2r}(x_0)} g^{s_0} \left(\frac{u}{r} \right) dx \right)^{\frac{1}{s_0}} \leq \gamma g \left(\frac{m(r)}{r} \right), \quad (24)$$

де $m(r) = \inf_{B_r(x_0)} u$.

Доведення. З умови (2) буде слідувати

$$r^{-n} \int_{B_{2r}(x_0)} g^{\frac{p_0}{q-1}} \left(\frac{u}{r} \right) dx \leq \gamma g^{\frac{p_0}{q-1}} \left(\frac{m(r)}{r} \right) \left(1 + r^{-n} \int_{B_{2r}(x_0)} \left(\frac{u}{m(r)} \right)^{p_0} dx \right) \leq \gamma g^{\frac{p_0}{q-1}} \left(\frac{m(r)}{r} \right).$$

Застосовуючи лему 4 приходимо до оцінки (24).

Оцінка зверху в нерівності (7) теореми 2 буде слідувати з теореми 1 та леми (5) при $r = \rho$:

$$u(x_0) \leq \gamma m(\rho) + \gamma W_{1,g}^f(x_0, 2\rho).$$

Доведемо оцінку знизу в (7). Для цього в інтегральну тотожність

$$\int_{\Omega} A(x, \nabla u) \nabla \varphi dx + \int_{\Omega} b(x, u, \nabla u) \varphi dx = \int_{\Omega} f \varphi dx$$

підставимо $\varphi = \xi^q, \xi \in C_0^\infty(B_r(x_0)), 0 \leq \xi \leq 1, \xi = 1$ в $B_{\frac{r}{2}}(x_0)$ та $|\nabla \xi| \leq \gamma r^{-1}$,

$0 < r \leq \rho$. Використовуючи умови 2)-3) та нерівність (8) з $\varepsilon_1 = \varepsilon \psi^{-\beta} \left(\frac{u-m(r)}{r} \right) \frac{1}{u-m(r)}$,

$0 < \beta < \min \left(1, \frac{1}{(n-1)(q-1)} \right)$ отримаємо:

$$\begin{aligned} \int_{B_{\frac{r}{2}}(x_0)} f dx &\leq \gamma \int_{B_r(x_0)} g(|\nabla u|) |\nabla \xi| \xi^{q-1} dx \leq \gamma \varepsilon \int_{B_r(x_0)} \psi^{-\beta} \left(\frac{u-m(r)}{r} \right) \frac{G(|\nabla u|)}{u-m(r)} \xi^q dx + \\ &+ \frac{\gamma}{r} \int_{B_r(x_0)} g \left(\frac{1}{\varepsilon} \frac{u-m(r)}{r} \right) \psi^{\beta} \left(\frac{u-m(r)}{r} \right) dx. \end{aligned} \quad (25)$$

Застосуємо тепер слабку нерівність Гарнака (лему 5):

$$\begin{aligned} \gamma \delta r^{-1} \int_L \left(1 + \frac{u-l}{\delta} \right)^{-1-\lambda} G(u) \xi^m dx &+ \varepsilon \int_{B_r(x_0)} \psi^{-\beta} \left(\frac{u-m(r)}{r} \right) \frac{G(|\nabla u|)}{u-m(r)} \xi^q dx \leq \\ &\leq \gamma r^{-1} \varepsilon \int_{B_r(x_0)} \psi^{1-\beta} \left(\frac{u-m(r)}{r} \right) dx \leq \\ &\leq \gamma r^{-1} \varepsilon \int_{B_r(x_0)} g^{1-\beta} \left(\frac{u-m(r)}{r} \right) dx \leq \gamma r^{n-1} g \left(\frac{m(\frac{r}{2})-m(r)}{r} \right). \end{aligned} \quad (26)$$

Так як $0 < \beta < \min \left(1, \frac{1}{(n-1)(q-1)} \right), \varepsilon = g^{\beta} \left(\frac{m(\frac{r}{2})-m(r)}{r} \right)$, то

$$\begin{aligned}
& \gamma r^{-1} \int_{B_r(x_0)} g \left(\frac{1}{\varepsilon} \frac{u - m(r)}{r} g^\beta \left(\frac{u - m(r)}{r} \right) \right) dx \leq \\
& \leq \gamma r^{n-1} g \left(\frac{m\left(\frac{r}{2}\right) - m(r)}{r} \right) + \gamma r^{-1} \varepsilon^{-1-q} \int_{B_r(x_0)} g^{1+\beta(q-1)} \left(\frac{u - m(r)}{r} \right) dx \leq \\
& \leq \gamma r^{n-1} g \left(\frac{m\left(\frac{r}{2}\right) - m(r)}{r} \right). \quad (27)
\end{aligned}$$

З (25)-(27) отримаємо

$$\bar{g} \left(r^{1-n} \int_{B_r(x_0)} f dx \right) \leq \left(\frac{m\left(\frac{r}{2}\right) - m(r)}{r} \right). \quad (28)$$

Інтегруючи нерівність (28) по $r \in (0, \rho)$ та користуючись означенням потенціалу Вольфа

$$\int_0^\rho \bar{g} \left(r^{1-n} \int_{B_r(x)} f dz \right) dr = W_{1,g}^f(x, \rho),$$

Отримали оцінку знизу в (7). Теорема 2 повністю доведена.

4. Висновки

В роботі було розглянуто квазілінійне еліптичне рівняння дивергентного виду з нестандартними умовами зросту і молодшою частиною. За допомогою адаптації ітераційної техніки T.Kilpelainen, J. Maly для таких рівнянь доведено основний результат роботи: нерівність Гарнака для слабких розв'язків квазілінійних рівнянь дивергентного виду з нестандартними умовами зросту та молодшими членами.

Список використаної літератури:

1. Kilpelainen T. The Wiener test and potential estimates for quasilinear elliptic equations / T. Kilpelainen, J. Maly // Acta Math.. – 1994.–Vol. 172, № 1.–P. 137–161. Accessed mode: https://projecteuclid.org/download/pdf_1/euclid.acta/1485890757.
2. Labutin D. A. Potential estimates for a class of fully nonlinear elliptic equations / D. A. Labutin // Duke Math. J.– 2002.– Vol. 111, № 1.–P. 1–49.– DOI:10.1215/S0012-7094-02-11111-9.
3. Trudinger N. S. On the weak continuity of elliptic operators and applications to potential theory / N. S. Trudinger, X. J. Wang // Amer. J. Math.– 2002.– Vol. 124.– P. 369–410.– DOI:10.1353/ajm.2002.0012.
4. Maly J. Fine Regularity of Solutions of Elliptic Partial Differential Equations / J. Maly, W. Ziemer // AMS, Providence, RI.– 1997.– № 51. – Accessed mode: <https://www.ams.org/books/surv/051/surv051-endmatter.pdf>.
5. Mingione G. Regularity of minima: an invitation to the dark side of the calculus of variations / G. Mingione // Appl. Math.– 2006.–Vol. 51, № 4.– P. 355–426.– DOI:10.1007/s10778-006-0110-3.
6. Skrypnik I. I. The Harnack inequality for a nonlinear elliptic equation with coefficients from the Kato class / I. I. Skrypnik // Ukr. Mat. Visn.– 2005.– № 2.– P. 219–235.
7. Ruzicka M. Electrorheological Fluids: Modeling and Mathematical Theory / M. Ruzicka // Springer, Berlin.– 2000. –№ 14.– p. 178. – Accessed mode: <https://www.springer.com/gp/book/9783540413851>.
8. Alkhutov Y. A. Continuity at boundary points of solutions of quasilinear elliptic equations with a nonstandard growth condition / Y. A. Alkhutov, O. V. Krashenninnikova // Izv. Ross. Akad. Nauk, Ser. Mat.– 2004.–Vol. 68, № 6.– P. 3–60.– DOI: 10.1070/IM2004v068n06ABEH000509

9. Liskevich V. Harnack inequality and continuity of solutions to quasilinear degenerate parabolic equations with coefficients from Kato-type classes / V. Liskevich, I. I. Skrypnik // *J. Diff. Equa.*—2009.— № 247.— P. 2740–2777. — Accessed mode: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022039609003295>
10. Giaquinta M. Growth conditions and regularity, a counterexample / M. Giaquinta // *Manuscr. Math.*— 1987.— Vol. 59, № 2.— P. 245–248.— Accessed mode: <https://link.springer.com/article/10.1007/BF01158049>
11. Marcellini P. Un exemple de solution discontinue d'un probleme variationnel dans le cas scalaire / P. Marcellini // *Preprint, Istituto Matematico U. Dini.*—1987.— № 11.— https://www.researchgate.net/publication/270271477_Un_exemple_de_solution_discontinue_d'un_probleme_variationnel_dans_le_cas_scalaire
12. De Giorgi E. Sulla differenziabilita analitica delle estremali degli integrali multipli regolari / E. De Giorgi // *Mem. Accad. Sci. Torino. Cl. Sci. Fis. Mat. Nat.*—1957.— Vol. 3, № 3.— P. 25–43.— Accessed mode: https://www.researchgate.net/profile/Antonio_Leaci/publication/225828030_Existence_theorem_for_a_minimum_problem_with_free_discontinuity_set/links/563f127c08aec6f17ddb5c6f/Existence-theorem-for-a-minimum-problem-with-free-discontinuity-set.pdf#page=175
13. Moser J. On Harnack's theorem for elliptic differential equations / J. Moser // *Comm. Pure Appl. Math.*—1961.— Vol. 14, № 3.— P. 577–591.— Accessed mode: <https://doi.org/10.1002/cpa.3160140329>.
14. Skrypnik I. I. Pointwise estimates of solutions to the double-phase elliptic equations / I. I. Skrypnik, K. O. Buryachenko // *Journal of Math. Sciences.* -2017.- V. 222.- P. 772–786.— Accessed mode: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10958-017-3331-6>.
15. Colombo M. Regularity for double phase variational problems / M. Colombo, G. Baroni, G. Mingione // *ARMA.* -2015. - 215(2).- P. 443–496.— Accessed mode: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00205-014-0785-2>

References:

1. Kilpelainen T. (1994). The Wiener test and potential estimates for quasilinear elliptic equations. *Acta Math*, 172 (1), 137–161. https://projecteuclid.org/download/pdf_1/euclid.acta/1485890757.
2. Labutin D. A. (2002). Potential estimates for a class of fully nonlinear elliptic equations. *Duke Math. J.* 111 (1), 1–49. DOI:10.1215/S0012-7094-02-11111-9.
3. Trudinger N. S. (2002). On the weak continuity of elliptic operators and applications to potential theory, *Amer. J. Math.* 124, 369–410.— DOI:10.1353/ajm.2002.0012.
4. Maly J. (1997). Fine Regularity of Solutions of Elliptic Partial Differential Equations, *AMS, Providence, RI*. 51. <https://www.ams.org/books/surv/051/surv051-endmatter.pdf>.
5. Mingione G. (2006). Regularity of minima: an invitation to the dark side of the calculus of variations, *Appl. Math*, 51(4), 355–426. DOI:10.1007/s10778-006-0110-3.
6. Skrypnik I. I. 2005 The Harnack inequality for a nonlinear elliptic equation with coefficients from the Kato class, *Ukr. Mat. Visn*, 2, 219– 235.
7. Ruzicka M. (2000). *Electrorheological Fluids: Modeling and Mathematical Theory* Springer, Berlin. 14. p. 178. <https://www.springer.com/gp/book/9783540413851>.
8. Alkhutov Y. A. (2004). Continuity at boundary points of solutions of quasilinear elliptic equations with a nonstandard growth condition, *Izv. Ross. Akad. Nauk, Ser. Mat.* 68(6), 3–60. DOI: 10.1070/IM2004v068n06ABEH000509
9. Liskevich V. (2009). Harnack inequality and continuity of solutions to quasilinear degenerate parabolic equations with coefficients from Kato-type classes, *J. Diff. Equa.* 247. 2740–2777, <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022039609003295>

10. Giaquinta M. (1987). Growth conditions and regularity, a counterexample, *Manuscr. Math*, 59(2), 245–248.
<https://link.springer.com/article/10.1007/BF01158049>
11. Marcellini P. (1987). Un exemple de solution discontinue d'un probleme variationnel dans le cas scalaire, *Preprint, Istituto Matematico U. Dini*, 11.
https://www.researchgate.net/publication/270271477_Un_exemple_de_solution_d_iscontinue_d'un_probleme_variationnel_dans_le_cas_scalaire
12. De Giorgi E. (1957). Sulla differenziabilita e l'analiticit  delle estremali degli integrali multipli regolari, *Mem. Accad. Sci. Torino. Cl. Sci. Fis. Mat. Nat*, 3 (3), 25–43.
https://www.researchgate.net/profile/Antonio_Leaci/publication/225828030_Existence_theorem_for_a_minimum_problem_with_free_discontinuity_set/links/563f127c08a6c6f17ddb5c6f/Existence-theorem-for-a-minimum-problem-with-free-discontinuity-set.pdf#page=175
13. Moser J. (1961). On Harnack's theorem for elliptic differential equations, *Comm. Pure Appl. Math*, 14(3), 577–591, <https://doi.org/10.1002/cpa.3160140329>.
14. Skrypnik I.I. (2017). Pointwise estimates of solutions to the double-phase elliptic equations, *Journal of Math.Sciences*, 222, 772–786.
<https://link.springer.com/article/10.1007/s10958-017-3331-6>.
15. Colombo M. (2015). Regularity for double phase variational problems, *ARMA*, 215(2), 443–496, <https://link.springer.com/article/10.1007/s00205-014-0785-2>

S. T. Akopian

Master's Degree, Vasyl' Stus Donetsk National University, Vinnytsia, Ukraine

Yu. S. Kudrych

Assistant, Master's Degree, Vasyl' Stus Donetsk National University,
Vinnytsia, Ukraine,
uliakudrych1994@gmail.com

POINTWISE ESTIMATES OF WEAK SOLUTIONS TO QUASILINEAR ELLIPTIC EQUATIONS OF A DIVERGENCE TYPE WITH NONSTANDARD GROWTH CONDITIONS AND LOWER TERMS

Summary. *In the present work we obtain the pointwise estimates of the weak solutions to inhomogeneous quasilinear elliptic equations of the divergence type and lower terms. Our result generalizes the classical one obtained by T. Kilpelainen and J. Maly. With the help of nonlinear Wolff potential they proved the pointwise estimates of solutions to a quasilinear elliptic equation with the p -Laplace and measure μ on the right-hand side. Further, these estimates were generalized to strongly nonlinear equations and to strongly nonlinear subelliptic quasilinear equations and were applied as an efficient tool to the study of the questions of solvability and solutions regularity to various linear, quasilinear and nonlinear equations (see the works of J. Maly and W. Ziemer, G. Mingione and I.I. Skrypnik). Due to application of some quasilinear equations with nonstandard growth conditions for the modeling of a behavior of electrorheological fluids, the qualitative theory of such equations is permanently developed, attracting the interest of researchers.*

Key words: quasilinear elliptic equations, Harnack inequality, pointwise estimates, weak solution, Wolff potentials.

*Одержано редакцією 03.09.2018
Прийнято до друку 27.12.2018*

ORCID: 0000-0002-2819-5829

В.В. Атамась

Кандидат фіз.-мат. наук, доцент, завідувач кафедри алгебри та математичного аналізу,
Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького, Черкаси, Україна,
atamas_v@ukr.net

ORCID: 0000-0002-3476-6747

В.С. Денисенко

Кандидат фіз.-мат. наук, доцент, доцент кафедри моделювання економіки і бізнесу,
Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького, Черкаси, Україна,
den_vik@ukr.net

ORCID: 0000-0002-1029-1871

В.О. Денисенко

Кандидат економічних наук, старший викладач кафедри економіки та
міжнародних економічних відносин,
Черкаський національний університет ім. Б. Хмельницького, Черкаси, Україна,
vikaonline@ukr.net

УДК 519.865, 519.866

DOI: 10.31651/2076-5851-2018-1-99-112

PACS 02.30.Hq, 02.30.Ik, 02.30.Yy,

02.30.Oz, 02.10.Yn

ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ НЕЛІНІЙНОЇ ДИФУЗІЙНОЇ МОДЕЛІ ПРОДАЖУ ТОВАРУ З ВИКОРИСТАННЯМ РЕКЛАМИ*

В роботі здійснено якісний аналіз нелінійної динамічної дифузійної моделі продажу товару з використанням ефекту реклами. За допомогою першого методу Ляпунова досліджено стійкість положення рівноваги системи рівнянь збуреного руху (стійкість за лінійним наближенням). Побудовано область асимптотичної стійкості. За допомогою другого методу Ляпунова встановлено асимптотичну стійкість особливої точки в критичному випадку. Показано, що межа області асимптотичної стійкості є безпечною та присутня м'яка втрата стійкості. Доведено існування стійкого граничного циклу (біфуркація Хопфа). Факт існування циклу також був встановлений на основі теореми Пуанкаре-Бендіксона. За допомогою нормальної форми Пуанкаре визначено параметри автоколивань та граничного циклу.

Ключові слова: дифузійна модель інновацій, асимптотична стійкість за Ляпуновим, граничний цикл, біфуркація Хопфа.

1. Вступ

Інтенсивного розвитку теорія дифузії інновацій набула після 1969 року, коли F. M. Bass [1] розробив першу дифузійну модель інновацій для знаходження відповіді на запитання про кількість клієнтів, які оберуть (куплять) новий товар (інноваційний продукт) за час t . У маркетингу дифузійні моделі традиційно використовуються для аналізу динаміки життєвого циклу нового продукту, для прогнозування попиту на новий продукт, а також для прийняття рішень стосовно початку виробництва та стратегії просування нового інноваційного товару [2].

* Статтю написано згідно з прикладною держбюджетною темою “Якісний аналіз диференціальних рівнянь в абстрактних просторах із застосуванням в моделюванні фізичних процесів” (номер державної реєстрації 0116U004691).

В подальших роботах вчених S. B. Robinson and C. Lakhani [3], D. Horsky and L. S. Simon [4], Kalish [5], G. Feichtinger [6], F. M. Bass, D. Jain and T. Krishnan (1994) [7], Nicoleta Sirghi, Mihaela Neamtu (2013) [8] ця модель була узагальнена завдяки введенню до неї таких параметрів як ціна, ефект реклами, ефект запізнення реклами, тощо. Зазначимо, що більшість сучасних дифузійних моделей описуються нелінійними динамічними системами [2].

Класичним визначенням дифузії інновацій стало визначення, запропоноване Е. Роджерсом: «дифузія інновації – це процес, за допомогою якого інновація проходить по комунікаційним каналам в часі і в просторі серед учасників соціальної системи» [9]. Іншими словами, дифузія інновацій або нових товарів – це комунікаційний процес, завдяки якому нововведення приймаються ринком. Відповідно до теорії дифузії, будь-яка інновація поширюється в суспільстві за певною передбачуваною моделлю.

Предметом дифузійної моделі є уявлення про рівень поширення інновації серед даної множини потенційних споживачів з точки зору математичної залежності від часу, що пройшов з моменту введення інновацій.

Актуальною задачею для розроблених нелінійних динамічних дифузійних моделей інновацій є проведення їх якісного аналізу: дослідження стійкості, наявності граничних циклів, хаотичної динаміки тощо. Зазначимо, що дослідження стійкості положення рівноваги різноманітних динамічних систем в критичних випадках є окремою самостійною задачею [10]–[11].

Метою даної роботи є проведення якісного аналізу однієї нелінійної дифузійної моделі продажу товарів з використанням реклами [12]. Враховуючи результати роботи [12], можна стверджувати, що актуальною задачею залишається дослідження динаміки нелінійної системи в околі границі області асимптотичної стійкості та визначення параметрів автоколивань та граничного циклу.

2. Постановка задачі

Розглянемо неперервну модель інтенсивного продажу певного виду товару, який схильний до впливу рекламування марки виробника. Розглянемо фірму, яка виробляє і на ринку продає продукцію під власною маркою. Подібний товар виробляють також інші фірми і продають їх під власною маркою. Те, наскільки дана фірма втримається на ринку, залежить від якості пропонованого товару, на яку впливає попит, а також реклама даного продукту і марки. Передбачається, що виробник проводить рекламну компанію, інтенсивність якої прямо пропорційна обсягу продукції, що продається. Будемо розглядати випадок повторних продажів недорогого фірмового продукту, який часто купується споживачами.

Розглядається населення, що складається з потенційних клієнтів і покупців продукту або послуги. Для простоти ми припускаємо, що потенційний покупець буде купувати продукт спонтанно. Припускаємо також, що контакти людей однорідні, так що шанси на контакт між будь-якими двома особами однакові. На рух індивідуума від стану «потенційного покупця» до стану «покупця» впливає інтенсивність контактів потенційного клієнта з попередніми покупцями. Передбачається, що існує «успішна комунікація» між потенційним клієнтом і фактичним користувачем, який дає додатковий стимул для покупки товару. Через деякий час, проте, деякі користувачі перестануть купувати продукт і стануть пасивними.

При побудові моделі будемо в основному слідувати роботі [12]. Позначимо через $N_1(t)$ число потенційних покупців даної марки (бренду). Це всі ті покупці, які на деякому відрізку часу не використовували продукт даної фірми, але є учасниками ринку. Далі, через $N_2(t)$ позначимо загальне число користувачів даної марки за час t .

Кількість потенційних клієнтів, які за час t купують обрану марку i , таким чином, стають її новими користувачами, прямо пропорційна кількості користувачів марки $N_2(t)$ та кількості потенційних замовників $N_1(t)$ у момент часу t . Коефіцієнт прямої пропорції позначимо через $a = a(t)$ і називатимемо контактним ступенем. Зазвичай він залежить від часу і на нього можна вплинути за допомогою рекламування марки. Спад кількості користувачів марки за час t прямо пропорційний кількості користувачів $N_2(t)$.

Також припустимо, що поточні клієнти переключаються на конкуруючий бренд з коефіцієнтом швидкості μ . На розмір цього параметра буде впливати зростання долі ринку конкурентів та інші пов'язані бренди або фірми, які торгують аналогічними товарами. Оскільки люди можуть повернутися до нашого бренду, вони залишаються в групі потенційних клієнтів. З часом, через різні причини частина з них залишає ринок (перестає використовувати товар даного типу), позначимо цей показник через $\sigma > 0$. Користувачі цієї марки за час t , таким чином, зменшуються з коефіцієнтом пропорційності $\psi = \sigma + \mu$. Ці припущення моделі можна записати у вигляді рівняння:

$$\dot{N}_2(t) = a(t)N_1(t)N_2(t) - \psi N_2(t).$$

Далі припустимо, що завдяки росту доходів населення зростає і кількість нових потенційних клієнтів марки зі сталою швидкістю $k > 0$. Ті, хто стали постійними користувачами обраної марки, представляють зменшення потенційних клієнтів, а також ті, що перестали бути користувачами марки і купили марку конкурентів, представляють приріст потенційних клієнтів. Коротко це можна записати у вигляді рівняння:

$$\dot{N}_1(t) = k - a(t)N_1(t)N_2(t) + \mu N_2(t).$$

Припустимо, що контактний ступінь – це зростаюча функція рекламних витрат. Завдяки цим витратам зростає кількість користувачів марки, тому витрати на рекламу можна вважати прямо пропорційними кількості користувачів марки. Отже, будемо вважати, що $a(t) = \rho N_2(t)$, де $\rho > 0$ – константа пропорційності.

Таким чином, отримаємо динамічну модель економічної системи у вигляді нелінійної системи диференціальних рівнянь виду

$$\begin{aligned} \dot{N}_1(t) &= k - \rho N_1(t)N_2^2(t) + \mu N_2(t), \quad N_1(0) \geq 0, \\ \dot{N}_2(t) &= \rho N_1(t)N_2^2(t) - \psi N_2(t), \quad N_2(0) \geq 0. \end{aligned} \quad (1)$$

Для проведення якісного аналізу системи (1) необхідно провести деякі заміни змінних:

$$x_1 = (\rho k / \psi \sigma) N_1, \quad x_2 = (\sigma / k) N_2, \quad \tau = \psi t. \quad (2)$$

Використовуючи заміни (2) система (1) набуде вигляду

$$\begin{cases} \dot{x}_1 = \alpha [1 - x_1 x_2^2 + \beta (x_2 - 1)] \\ \dot{x}_2 = x_1 x_2^2 - x_2, \end{cases} \quad (3)$$

де $\alpha = \rho k^2 / \psi \sigma^2 > 0$, $\beta = \mu / \psi \geq 0$, $\beta < 1$, а початкові умови матимуть вигляд:

$$x_1(0) = \frac{\rho k}{\psi \sigma} N_1(0), \quad x_2(0) = \frac{\sigma}{k} N_2(0).$$

Метою нашого дослідження є якісний аналіз розв'язків нелінійної динамічної системи (3).

3. Дослідження стійкості положення рівноваги за лінійним наближенням

Розглянемо нелінійну систему звичайних диференціальних рівнянь (3).

Система рівнянь

$$\begin{cases} 1 - x_1^* x_2^{*2} + \beta(x_2^* - 1) = 0 \\ x_1^* x_2^{*2} - x_2^* = 0 \end{cases}$$

визначає єдине положення рівноваги $x_1^* = x_2^* = 1$.

Введемо змінні збурення руху $z_1 = x_1 - 1, z_2 = x_2 - 1$. Тоді в нових змінних система (3) матиме вигляд

$$\begin{aligned} \dot{z}_1 &= \alpha \left[1 - (1 + z_1)(1 + z_2)^2 + \beta z_2 \right] = \alpha \left[1 - (1 + 2z_2 + z_2^2 + z_1 + 2z_1 z_2 + z_1 z_2^2) + \beta z_2 \right] = \\ &= \alpha \left[-z_1 + (\beta - 2)z_2 - z_2^2 - 2z_1 z_2 - z_1 z_2^2 \right] = -\alpha z_1 + \alpha(\beta - 2)z_2 - \alpha(z_2^2 + 2z_1 z_2 + z_1 z_2^2), \\ \dot{z}_2 &= (1 + z_2) \left[(1 + z_1)(1 + z_2) - 1 \right] = (1 + z_2)(z_1 + z_2 + z_1 z_2) = z_1 + z_2 + z_1 z_2 + z_1 z_2 + z_2^2 + z_1 z_2^2 = \\ &= z_1 + z_2 + 2z_1 z_2 + z_2^2 + z_1 z_2^2. \end{aligned}$$

Введемо до розгляду функцію $g(z_1, z_2) = 2z_1 z_2 + z_2^2 + z_1 z_2^2$, тоді система матиме вигляд

$$\begin{aligned} \dot{z}_1 &= -\alpha z_1 + \alpha(\beta - 2)z_2 - \alpha g(z_1, z_2), \\ \dot{z}_2 &= z_1 + z_2 + g(z_1, z_2). \end{aligned}$$

Нехай

$$\begin{aligned} z &= (z_1, z_2)^T, \quad A = \begin{pmatrix} -\alpha & \alpha(\beta - 2) \\ 1 & 1 \end{pmatrix}, \\ \dot{z} &= Az + g(z)b, \\ g(z) &= g(z_1, z_2), \quad b = (-\alpha, 1)^T. \end{aligned} \quad (4)$$

Розглянемо характеристичне рівняння для матриці A :

$$\lambda^2 - \text{tr}A \cdot \lambda + \det A = 0. \quad (5)$$

Достатні умови асимптотичної стійкості положення рівноваги $x_1^* = x_2^* = 1$ впливають з критерію Рауса-Гурвіца [13]

$$\text{tr}A < 0, \quad \det A > 0$$

і зводяться до виконання таких нерівностей

$$\alpha > 1, \quad 0 < \beta < 1.$$

Область асимптотичної стійкості представлена на рис. 1.

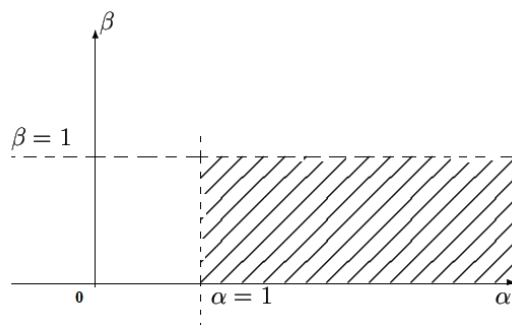


Рис. 1. Область асимптотичної стійкості в просторі параметрів (α, β) .

Fig. 1. Region asymptotic stability in the parameter space (α, β) .

При $\alpha = 1$ характеристичне рівняння (5) має пару чисто уявних коренів. Таким чином, при $\alpha = 1$ положення рівноваги $x_1^* = x_2^* = 1$ втрачає стійкість і можлива поява періодичного розв'язку (біфуркація Хопфа). Принципово важливим питанням є дослідження стійкості положення рівноваги $x_1^* = x_2^* = 1$ в критичному випадку $\alpha = 1$. Це задача нелінійного аналізу (нелінійної динаміки) і буде розглянута далі.

Розглянемо динаміку системи поблизу границі області асимптотичної стійкості ($\alpha \approx 1$) і введемо позначення $2\varepsilon = 1 - \alpha$. Припустимо, що $(1 - 2\varepsilon)(1 - \beta) > \varepsilon^2$, тоді рівняння (5) матиме два комплексні корені $\lambda = \varepsilon + i\omega$ і $\bar{\lambda} = \varepsilon - i\omega$, де $\omega = ((1 - 2\varepsilon)(1 - \beta) - \varepsilon^2)^{\frac{1}{2}}$ і в залежності від ε матимемо різну якісну картину.

4. Зведення моделі до нормальної форми А. Пуанкаре

Для дослідження стійкості положення рівноваги $x_1^* = x_2^* = 1$ в критичному випадку $\alpha = 1$ необхідно здійснити деякі перетворення рівняння збуреного руху, щоб мати можливість ефективно застосувати другий метод Ляпунова дослідження стійкості.

Спершу проведемо лінійні перетворення системи (4) і знайдемо комплексну форму рівнянь збуреного руху.

В системі (4) зробимо лінійну заміну змінних $z = T\xi$, $\xi \in \mathbb{R}^2$, $T \in \mathbb{R}^{2 \times 2}$, $\det T \neq 0$, тоді

$$\dot{\xi} = T^{-1}AT\xi + g(T\xi)T^{-1}b. \quad (6)$$

Нехай $A' = T^{-1}AT$, матрицю T виберемо так, щоб A' мала дійсну комплексну форму [14]

$$A' = \begin{pmatrix} \varepsilon & -\omega \\ \omega & \varepsilon \end{pmatrix}.$$

Тоді

$$T = \begin{pmatrix} \varepsilon - 1 & -\omega \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \quad T^{-1} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -\frac{1}{\omega} & \frac{\varepsilon - 1}{\omega} \end{pmatrix},$$

$$T^{-1}b = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -\frac{1}{\omega} & \frac{\varepsilon - 1}{\omega} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} -\alpha \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 \\ \alpha + \varepsilon - 1 \end{pmatrix} \frac{1}{\omega} = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 - 2\varepsilon + \varepsilon - 1 \end{pmatrix} \frac{1}{\omega} = \begin{pmatrix} 1 \\ -\varepsilon \end{pmatrix} \frac{1}{\omega},$$

$$T\xi = \begin{pmatrix} \varepsilon - 1 & -\omega \\ 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_1 \\ \xi_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (\varepsilon - 1)\xi_1 - \omega\xi_2 \\ \xi_1 \end{pmatrix}.$$

Введемо комплексну змінну $\eta = \xi_1 + i\xi_2$, $\xi_1 = \frac{\eta + \bar{\eta}}{2}$, $\xi_2 = \frac{\eta - \bar{\eta}}{2i}$, тоді

$$\begin{aligned} \dot{\xi}_1 &= \varepsilon\xi_1 - \omega\xi_2 + g(T\xi), \\ \dot{\xi}_2 &= \omega\xi_1 + \varepsilon\xi_2 - \frac{\varepsilon}{\omega}g(T\xi), \end{aligned}$$

$$\dot{\eta} = \lambda\eta + \left(1 - \frac{\varepsilon i}{\omega}\right)g(T\xi) = \lambda\eta + \frac{i}{\omega}(-i\omega - \varepsilon)g(T\xi) = \lambda\eta - \frac{i\lambda}{\omega}g(T\xi),$$

$$\dot{\eta} = \lambda\eta - \frac{i\lambda}{\omega}g(T\xi), \quad (7)$$

$$\begin{aligned} & \dots \\ & = 2 \left[(\varepsilon - 1) \left(\frac{\eta + \bar{\eta}}{2} \right) - \omega \frac{\eta - \bar{\eta}}{2i} \right] \left(\frac{\eta + \bar{\eta}}{2} \right) + \left(\frac{\eta + \bar{\eta}}{2} \right)^2 + \\ & + \left(\frac{\eta + \bar{\eta}}{2} \right)^2 \left[(\varepsilon - 1) \left(\frac{\eta + \bar{\eta}}{2} \right) - \omega \left(\frac{\eta - \bar{\eta}}{2i} \right) \right] = (-\alpha) \left(\frac{\eta + \bar{\eta}}{2} \right)^2 - \\ & - \frac{\omega}{2i}(\eta^2 - \bar{\eta}^2) + \frac{1}{8}(\eta^2 + 2\eta\bar{\eta} + \bar{\eta}^2) \left[\left(\varepsilon - \frac{\omega}{i} - 1 \right) \eta + \left(\varepsilon + \frac{\omega}{i} - 1 \right) \bar{\eta} \right] = \\ & = \left(-\frac{\alpha}{4} - \frac{\omega}{2i} \right) \eta^2 - \frac{\alpha}{2} \eta\bar{\eta} + \left(-\frac{\alpha}{4} + \frac{\omega}{2i} \right) \bar{\eta}^2 + \frac{1}{8}(\eta^2 + 2\eta\bar{\eta} + \bar{\eta}^2) [(\lambda - 1)\eta + (\bar{\lambda} - 1)\bar{\eta}] = \\ & = \left(-\frac{\alpha}{4} + \frac{\omega i}{2} \right) \eta^2 + \left(\frac{-\alpha}{2} \right) \eta\bar{\eta} + \left(-\frac{\alpha}{4} - \frac{i\omega}{2} \right) \bar{\eta}^2 + \frac{1}{8}[(\lambda - 1)\eta^3 + (2\lambda + \bar{\lambda} - 3)\eta^2\bar{\eta} + \\ & + (2\bar{\lambda} + \lambda - 3)\eta\bar{\eta}^2 + (\bar{\lambda} - 1)\bar{\eta}^3]. \end{aligned}$$

Введемо позначення

$$\begin{aligned} a_{11} &= -\frac{\alpha}{2}, \\ a_{21} &= \bar{a}_{12} = \frac{2\lambda + \bar{\lambda} - 3}{8}, \\ a_{20} &= \bar{a}_{02} = -\frac{\alpha}{4} + \frac{i\omega}{2} = \frac{2\varepsilon - 1}{4} + \frac{i\omega}{2} = \frac{\varepsilon + i\omega}{2} - \frac{1}{4} = \frac{\lambda}{2} - \frac{1}{4}, \\ a_{30} &= \bar{a}_{03} = \frac{1}{8}(\lambda - 1). \end{aligned}$$

Тоді система рівнянь збуреного руху (6) еквівалентна іншому диференціальному рівнянню в комплексній формі

$$\frac{d\eta}{dt} = \lambda\eta - \frac{i\lambda}{\omega} (a_{20}\eta^2 + a_{11}\eta\bar{\eta} + \bar{a}_{20}\bar{\eta}^2) - \frac{i\lambda}{\omega} (a_{30}\eta^3 + a_{21}\eta^2\bar{\eta} + \bar{a}_{21}\eta\bar{\eta}^2 + \bar{a}_{30}\bar{\eta}^3). \quad (8)$$

Далі здійснимо перетворення рівняння (8) до нормальної форми Пуанкаре [14], сутність якого полягає в знаходженні нелінійної заміни змінних:

$$\eta_1 = \eta + p_{20}\eta^2 + p_{11}\eta\bar{\eta} + p_{02}\bar{\eta}^2 + p_{30}\eta^3 + p_{21}\eta^2\bar{\eta} + p_{12}\eta\bar{\eta}^2 + p_{03}\bar{\eta}^3, \quad (9)$$

$$p_{ij} \in \mathbb{C}, \quad i + j = 2, 3,$$

яка зводить вихідне рівняння (8) до найбільш простого вигляду.

Відзначимо, що перетворення (9) зворотне в досить малому околі точки $\eta = 0$ і обернене перетворення має вигляд

$$\eta = \eta_1 - p_{20}\eta_1^2 - p_{11}\eta_1\bar{\eta}_1 - p_{02}\bar{\eta}_1^2 - p_{30}\eta_1^3 - p_{21}\eta_1^2\bar{\eta}_1 - p_{12}\eta_1\bar{\eta}_1^2 - p_{03}\bar{\eta}_1^3 + O(|\eta_1|^5) \quad (10)$$

Підставивши формулу (9) в рівняння (8), отримаємо

$$\begin{aligned}
\dot{\eta}_1 = & \dot{\eta} + 2p_{20}\eta\dot{\eta} + p_{11}\dot{\eta}\bar{\eta} + p_{11}\eta\dot{\bar{\eta}} + 2p_{02}\eta\dot{\bar{\eta}} + 3p_{30}\eta^2\dot{\eta} + 2p_{21}\eta\bar{\eta}\dot{\eta} + p_{21}\eta^2\dot{\bar{\eta}} + \\
& + p_{12}\dot{\eta}\bar{\eta}^2 + 2p_{12}\eta\bar{\eta}\dot{\bar{\eta}} + 3p_{03}\bar{\eta}^2\dot{\eta} = \lambda\eta - \frac{i\lambda}{\omega}(a_{20}\eta^2 + a_{11}\eta\bar{\eta} + \bar{a}_{21}\bar{\eta}^2) - \\
& - \frac{i\lambda}{\omega}(a_{30}\eta^3 + a_{21}\eta^2\bar{\eta} + \bar{a}_{21}\eta\bar{\eta}^2 + \bar{a}_{30}\bar{\eta}^3) + 2p_{20}\eta\left(\lambda\eta - \frac{i\lambda}{\omega}(a_{20}\eta^2 + a_{11}\eta\bar{\eta} + \bar{a}_{20}\bar{\eta}^2)\right) + \\
& + p_{11}\bar{\eta}\left(\lambda\eta - \frac{i\lambda}{\omega}(a_{20}\eta^2 + a_{11}\eta\bar{\eta} + \bar{a}_{20}\bar{\eta}^2)\right) + p_{11}\eta\left(\bar{\lambda}\bar{\eta} + \frac{i\bar{\lambda}}{\omega}(\bar{a}_{20}\bar{\eta}^2 + a_{11}\eta\bar{\eta} + a_{20}\eta^2)\right) + \\
& + 2p_{02}\bar{\eta}\left(\bar{\lambda}\bar{\eta} + \frac{i\bar{\lambda}}{\omega}(\bar{a}_{20}\bar{\eta}^2 + a_{11}\eta\bar{\eta} + a_{20}\eta^2)\right) + \\
& + 3p_{30}\eta^2\lambda\eta + 2p_{21}\lambda\eta^2\bar{\eta} + p_{21}\bar{\lambda}\eta^2\bar{\eta} + p_{12}\lambda\eta\bar{\eta}^2 + \\
& + 2p_{12}\bar{\lambda}\eta\bar{\eta}^2 + 3p_{03}\bar{\lambda}\bar{\eta}^3 = \lambda\eta + \left[-\frac{i\lambda}{\omega}a_{20} + 2\lambda p_{20}\right]\eta^2 + \left[-\frac{i\lambda}{\omega}a_{11} + \lambda p_{11} + \bar{\lambda}p_{11}\right]\eta\bar{\eta} + \\
& + \left[-\frac{i\lambda}{\omega}\bar{a}_{20} + 2\bar{\lambda}p_{02}\right]\bar{\eta}^2 + \left[-\frac{i\lambda}{\omega}a_{30} - 2\frac{i\lambda}{\omega}p_{20}a_{20} + \frac{i\bar{\lambda}}{\omega}p_{11}a_{20} + 3p_{30}\lambda\right]\eta^3 + \\
& + \left[-\frac{i\lambda}{\omega}a_{21} - 2\frac{i\lambda}{\omega}p_{20}a_{11} - \frac{i\bar{\lambda}}{\omega}a_{20}p_{02} + \frac{i\bar{\lambda}}{\omega}a_{11}p_{11} + 2p_{21}\lambda + \bar{\lambda}p_{21}\right]\eta^2\bar{\eta} + \\
& + \left[-\frac{i\lambda}{\omega}\bar{a}_{21} - 2\frac{i\lambda}{\omega}p_{20}\bar{a}_{20} - \frac{i\lambda}{\omega}a_{11}p_{11} + 2\frac{i\bar{\lambda}}{\omega}p_{02}a_{11} + p_{11}\frac{i\bar{\lambda}}{\omega}\bar{a}_{20} + p_{12}\lambda + 2p_{12}\bar{\lambda}\right]\eta\bar{\eta}^2 + \\
& + \left[-\frac{i\lambda}{\omega}\bar{a}_{30} - \frac{i\lambda}{\omega}p_{11}\bar{a}_{20} + 2\frac{i\bar{\lambda}}{\omega}p_{02}\bar{a}_{20} + 3p_{03}\bar{\lambda}\right]\bar{\eta}^3. \tag{11}
\end{aligned}$$

Підставимо формулу (10) в (11), тоді в правій частині отримаємо деякий многочлен від двох змінних η_1 і $\bar{\eta}_1$. Параметри перетворення p_{20} , p_{11} і p_{02} підберемо так, щоб зробити нулями коефіцієнти при квадратних одночленах η_1^2 , $\eta_1\bar{\eta}_1$ і $\bar{\eta}_1^2$, тобто:

$$-\frac{i\lambda}{\omega}a_{20} + \lambda p_{20} = 0, \quad -\frac{i\lambda}{\omega}a_{11} + \bar{\lambda}p_{11} = 0, \quad -\frac{i\lambda}{\omega}\bar{a}_{20} + \bar{\lambda}p_{02} = 0,$$

звідки отримаємо

$$p_{20} = \frac{ia_{20}}{\omega}, \quad p_{11} = \frac{i\lambda^2}{\omega|\lambda|^2}a_{11}, \quad p_{02} = \frac{i\lambda^2}{\omega|\lambda|^2}\bar{a}_{20}. \tag{12}$$

Після цього вдалим вибором коефіцієнтів p_{30} , p_{12} і p_{03} перетворення (9) виключимо кубічні одночлени η_1^3 , $\eta_1\bar{\eta}_1^2$, $\bar{\eta}_1^3$ з правої частини рівняння (11). Тоді диференціальне рівняння (8), яке перетворене до нової змінної η_1 , матиме вигляд

$$\frac{d\eta_1}{dt} = \lambda\eta_1 + \Gamma(\varepsilon)\eta_1|\eta_1|^2 + O(|\eta_1|^5), \tag{13}$$

де

$$\begin{aligned}\Gamma(\varepsilon) = & -2\lambda p_{20}p_{11} + \lambda p_{11}(-p_{20} - \bar{p}_{11}) + \bar{\lambda}p_{02}(-2\bar{p}_{02}) - \frac{i\lambda}{\omega}a_{21} - 2\frac{i\lambda}{\omega}p_{20}a_{11} - \\ & - \frac{i\lambda}{\omega}p_{11}a_{20} + 2\frac{i\bar{\lambda}}{\omega}a_{20}p_{02} + \frac{i\bar{\lambda}}{\omega}a_{11}p_{11} + p_{21}(\lambda + \bar{\lambda}) = -3\lambda p_{11}p_{20} - \lambda |p_{11}|^2 - \\ & - 2\bar{\lambda} |p_{12}|^2 - \frac{i\lambda}{\omega}a_{21} - 2\frac{i\lambda}{\omega}p_{20}a_{11} - \frac{i\lambda}{\omega}p_{11}a_{20} + 2\frac{i\bar{\lambda}}{\omega}a_{20}p_{02} + \frac{i\bar{\lambda}}{\omega}a_{11}p_{11} + 2\varepsilon p_{21}.\end{aligned}$$

Підставляючи в цей вираз формулу (12) отримаємо

$$\begin{aligned}\Gamma(\varepsilon) = & -3\lambda \frac{ia_{20}}{\omega} \frac{i\lambda^2}{\omega |\lambda|^2} a_{11} - \lambda \frac{|a_{11}|^2}{\omega^2} - 2\bar{\lambda} \frac{|a_{20}|^2}{\omega^2} - \frac{i\lambda}{\omega} a_{21} - 2\frac{i\lambda}{\omega} \frac{ia_{20}}{\omega} a_{11} - \frac{i\lambda}{\omega} \frac{i\lambda^2}{\omega |\lambda|^2} a_{11}a_{20} + \\ & + 2\frac{i\bar{\lambda}}{\omega} a_{20} \frac{i\lambda^2}{\omega |\lambda|^2} \bar{a}_{20} + \frac{i\bar{\lambda}}{\omega} a_{11} \frac{i\lambda^2}{\omega |\lambda|^2} a_{11} + 2\varepsilon p_{21} = 3\frac{\lambda^3}{\omega^2 |\lambda|^2} a_{11}a_{20} - \frac{\lambda}{\omega^2} |a_{11}|^2 - 2\bar{\lambda} \frac{|a_{20}|^2}{\omega^2} - \\ & - \frac{i\lambda}{\omega} a_{21} + \frac{2\lambda}{\omega^2} a_{20}a_{11} + \frac{\lambda^3}{\omega^2 |\lambda|^2} a_{11}a_{20} - \frac{2\lambda}{\omega^2} |a_{20}|^2 - \frac{\lambda}{\omega^2} a_{11}^2 + 2\varepsilon p_{21} = 4\frac{\lambda^3}{\omega^2 |\lambda|^2} a_{11}a_{20} - \\ & - 2\frac{\lambda |a_{11}|^2}{\omega^2} - \frac{4\varepsilon}{\omega^2} |a_{20}|^2 - \frac{i\lambda}{\omega} a_{21} + \frac{2\lambda}{\omega^2} a_{11}a_{20} + 2\varepsilon p_{21}.\end{aligned}$$

Функцію $\Gamma(\varepsilon)$ можна представити у вигляді $\Gamma(\varepsilon) = \Gamma(0) + \varepsilon \Gamma_1(\varepsilon) + 2\varepsilon p_{21}$, де

$\Gamma_1(\varepsilon)$ – деяка регулярна в околі $\varepsilon = 0$ функція від ε . Виберемо $p_{21} = -\frac{1}{2}\Gamma_1(\varepsilon)$, тоді $\Gamma(\varepsilon) = \Gamma(0) = \gamma$ і

$$\begin{aligned}\gamma = \Gamma(0) = & 4\left(\frac{(i\omega)^3}{\omega^4}\right)\left(-\frac{\alpha}{4}\right)\left(\frac{i\omega}{2} - \frac{1}{4}\right) - \left(\frac{2i\omega}{\omega^2}\right)\left(\frac{\alpha^2}{4}\right) - \left(\frac{i\omega i}{\omega}\right)\left(\frac{i\omega - 3}{8}\right) + \\ & + \left(\frac{2i\omega}{\omega^2}\right)\left(\frac{i\omega}{2} - \frac{1}{4}\right)\left(-\frac{\alpha}{2}\right) = -\alpha + \frac{i\alpha}{2\omega} - \frac{i\alpha^2}{2\omega} + \frac{i\omega - 3}{8} + \frac{\alpha}{2} + \frac{i\alpha}{4\omega} = -\frac{\alpha}{2} - \frac{3}{8} + \\ & + \left(\frac{3\alpha}{4\omega} - \frac{\alpha^2}{2\omega} + \frac{\omega}{8}\right)i.\end{aligned}$$

Таким чином, нормальна форма диференціального рівняння (8) матиме вигляд:

$$\frac{d\eta_1}{dt} = \lambda \eta_1 + \gamma \eta_1 |\eta_1|^2 + O(|\eta_1|^5). \quad (14)$$

Ця нормальна форма дозволить провести якісний аналіз динамічної дифузійної моделі.

5. Аналіз стійкості за Ляпуновим положення рівноваги в критичному випадку

Розглянемо нормальну форму (14). Важливість цього рівняння полягає в тому, що воно дозволяє встановити ряд якісних особливостей динаміки розглянутої математичної моделі економічної системи.

Проведемо аналіз стійкості за Ляпуновим положення рівноваги $x_1^* = x_2^* = 1$ в критичному випадку $\alpha = 1$.

При $\alpha = 1$ питання про стійкість положення рівноваги системи рівнянь збуреного руху (5) не можна вирішити на основі лінійного наближення. Цей випадок відноситься до особливих або критичних випадків в теорії стійкості. Оскільки лінійна заміна змінних (9) і (10) не змінює суті задачі про стійкість, то для дослідження положення рівноваги системи (5) досить досліджувати стійкість точки $\eta_1 = 0$ рівняння (14). В цьому випадку $\varepsilon = 0$ і рівняння (14) матиме вигляд

$$\frac{d\eta_1}{dt} = i\omega\eta_1 + \gamma\eta_1|\eta_1|^2 + O(|\eta_1|^5). \quad (15)$$

Для дослідження стійкості особливої точки $\eta_1 = 0$ застосуємо прямий метод Ляпунова, вибравши в якості функції Ляпунова функцію $v(\eta_1) = |\eta_1|^2$, яка є додатно-визначеною. Обчислимо повну похідну цієї функції в силу рівняння (15)

$$\begin{aligned} \left. \frac{dv}{dt} \right|_{(15)} &= \frac{d}{dt}(|\eta_1|^2) = \frac{d}{dt}(\eta_1\bar{\eta}_1) = \frac{d\eta_1}{dt}\bar{\eta}_1 + \eta_1\frac{d\bar{\eta}_1}{dt} = (i\omega\eta_1 + \gamma\eta_1|\eta_1|^2 + O(|\eta_1|^5))\bar{\eta}_1 + \\ &+ \eta_1(-i\omega\bar{\eta}_1 + \bar{\gamma}\bar{\eta}_1|\eta_1|^2 + O(|\eta_1|^5)) = (\gamma + \bar{\gamma})|\eta_1|^4 + O(|\eta_1|^6) = 2\operatorname{Re}\gamma|\eta_1|^4 + O(|\eta_1|^6). \end{aligned}$$

За означенням, існують постійні $r > 0$ і $\delta > 0$ такі, що при всіх $|\eta_1| < \delta$, $|O(|\eta_1|^6)| \leq r|\eta_1|^6$, тоді

$$\left. \frac{dv}{dt} \right|_{(15)} \leq 2\operatorname{Re}\gamma|\eta_1|^4 + r|\eta_1|^6.$$

Так як $\operatorname{Re}\gamma < 0$, то в околі

$$U = \left\{ \eta_1 \in \mathbb{C} \mid |\eta_1|^2 < \frac{|\operatorname{Re}\gamma|}{r} \right\}$$

особливої точки $\eta_1 = 0$ повна похідна $\left. \frac{dv}{dt} \right|_{(15)}$ задовольняє оцінку

$$\left. \frac{dv}{dt} \right|_{(15)} \leq \operatorname{Re}\gamma|\eta_1|^4 < 0 \text{ і є від'ємно-визначеною функцією. В силу другої теореми}$$

Ляпунова, точка $\eta_1 = 0$ є асимптотично стійкою за Ляпуновим. Асимптотична стійкість особливої точки $z_1 = z_2 = 0$ означає, що межа області асимптотичної стійкості $\alpha = 1$, $\beta \neq 1$ є безпечною і в цьому випадку говорять про м'яку втрату стійкості. М'яка втрата стійкості проявляється в тому, що в динамічній системі, положення рівноваги втрачає стійкість і виникає стійкий граничний цикл (біфуркація Хопфа).

Таким чином, існування граничного циклу при малих значеннях ε є безпосереднім наслідком теорії Хопфа. Однак, в даному випадку двовимірної системи факт існування циклу може бути встановлений і на основі теореми Пуанкаре-Бендіксона [15]. Для цього використовуємо функцію Ляпунова $v(\eta_1) = |\eta_1|^2$, яка на комплексній площині визначає топографічну систему ліній рівня цієї функції.

Повна похідна функції $v(\eta_1)$ вздовж розв'язків (14) має вигляд

$$\begin{aligned} \left. \frac{dv}{dt} \right|_{(14)} &= \dot{\eta}_1 \bar{\eta}_1 + \dot{\bar{\eta}}_1 \eta_1 = \bar{\eta}_1 (\lambda \eta_1 + \gamma \eta_1 |\eta_1|^2 + O(|\eta_1|^5)) + \eta_1 (\bar{\lambda} \bar{\eta}_1 + \bar{\gamma} \bar{\eta}_1 |\eta_1|^2 + O(|\eta_1|^5)) = \\ &= 2\operatorname{Re} \lambda |\eta_1|^2 + 2\operatorname{Re} \gamma |\eta_1|^4 + O(|\eta_1|^6). \end{aligned}$$

Відмітимо, що існує $\delta > 0$ таке, що при $|\eta_1| < \delta$ виконується нерівність $|O(|\eta_1|^6)| \leq |\operatorname{Re} \gamma| |\eta_1|^4$, тому в околі U_δ точки $\eta_1 = 0$ виконуються оцінки

$$\begin{aligned} \left. \frac{dv}{dt} \right|_{(14)} &\leq 2\varepsilon |\eta_1|^2 + 2\operatorname{Re} \gamma |\eta_1|^4 + |\operatorname{Re} \gamma| |\eta_1|^4 = (2\varepsilon + \operatorname{Re} \gamma |\eta_1|^2) |\eta_1|^2, \\ \left. \frac{dv}{dt} \right|_{(14)} &\geq 2\varepsilon |\eta_1|^2 + 2\operatorname{Re} \gamma |\eta_1|^4 - |\operatorname{Re} \gamma| |\eta_1|^4 = 2\varepsilon |\eta_1|^2 + 3\operatorname{Re} \gamma |\eta_1|^4 = (2\varepsilon + 3\operatorname{Re} \gamma |\eta_1|^2) |\eta_1|^2. \end{aligned}$$

Розглянемо кільцеву область $\Omega = \left\{ \eta_1 \in \mathbb{C} \mid \frac{\varepsilon}{2|\operatorname{Re} \gamma|} < |\eta_1|^2 < \frac{3\varepsilon}{|\operatorname{Re} \gamma|} \right\}$.

При достатньо малих ε ($3\varepsilon < |\operatorname{Re} \gamma| \delta$) $\Omega \subset U_\delta$. На зовнішній границі області Ω $|\eta_1|^2 = \frac{3\varepsilon}{|\operatorname{Re} \gamma|}$ і $\left. \frac{dv}{dt} \right|_{(14)} \leq (2\varepsilon - 3\varepsilon) |\eta_1|^2 = -\varepsilon |\eta_1|^2 < 0$, а на внутрішній границі

кільця $|\eta_1|^2 = \frac{\varepsilon}{2|\operatorname{Re} \gamma|}$ і $\left. \frac{dv}{dt} \right|_{(14)} \geq 2\varepsilon |\eta_1|^2 + 3\operatorname{Re} \gamma |\eta_1|^2 \frac{\varepsilon}{2|\operatorname{Re} \gamma|} = \frac{\varepsilon}{2} |\eta_1|^2 > 0$, тому

кільце є додатно-інваріантною множиною, а отже всередині цього кільця існує граничний цикл.

Таким чином, нами доведено існування стійкого граничного циклу (стійкий періодичний розв'язок). Рекламна стратегія, заснована на тому, що інвестування реклами прямо пропорційно обсягу продажів, може призвести до періодичних коливань обсягу продажів продукції представленої марки. Цей результат можна інтерпретувати в такий спосіб: якщо кількість осіб, які використовують цю продукцію на даному відрізку часу незначна, фірма має незначний прибуток і не може собі дозволити серйозну рекламну компанію. Проте, на ринку досить потенційних покупців, тому навіть невеликі інвестиції в рекламу призведуть до збільшення обсягу продажів фірми. Так як зростає обсяг продажів, зростають і витрати на рекламу. Це зростання, проте, з часом перевищує зростання обсягу продажів, тому що кількість потенційних замовників (клієнтів) після того, як стають користувачами продукції, зменшується. Реклама перестає бути ефективною. Також відбувається природне зменшення користувачів і те, що нових користувачів в цій фазі циклу прибуває мало, призводить до зменшення обсягу продажів. Таким чином, цей процес може повторюватися циклічно.

6. Визначення параметрів автоколивань та граничного циклу

Нормальна форма А. Пуанкаре диференціальних рівнянь збуреного руху (15) дозволяє не тільки отримати важливі висновки про стійкість, але і привести наближені формули для розрахунку виду автоколивань при $\alpha \approx 1$.

З цією метою розглянемо укорочене рівняння (14)

$$\frac{d\eta_1}{dt} = \lambda \eta_1 + \gamma \eta_1 |\eta_1|^2, \quad (16)$$

яке отримане з вихідного перетворенням членів порядку $|\eta_1|^5$. Це рівняння можна проінтегрувати шляхом переходу в полярні координати. Нехай $\eta_1(t) = \rho(t)e^{i\theta(t)}$, тоді $\frac{d\rho}{dt}e^{i\theta} + \rho i \dot{\theta} e^{i\theta} = \lambda \rho e^{i\theta} + \gamma \rho^3 e^{i\theta}$. Відокремлюючи дійсну і уявну частини отримаємо систему диференціальних рівнянь

$$\begin{cases} \frac{d\rho}{dt} = \varepsilon\rho + \operatorname{Re}\gamma\rho^3 \\ \frac{d\theta}{dt} = \omega + \operatorname{Im}\gamma\rho^2. \end{cases} \quad (17)$$

Система (17) інтегрується в явному вигляді, оскільки її перше рівняння є диференціальним рівнянням з відокремлюваними змінними. Однак, краще здійснити якісне дослідження системи (17).

При $\varepsilon < 0$ дифференціальне рівняння $\frac{d\rho}{dt} = \varepsilon\rho + \operatorname{Re}\gamma\rho^3$ має асимптотично стійку особливу точку $\rho = 0$, що відповідає асимптотичній стійкості положення рівноваги $x_1^* = x_2^* = 1$ вихідної системи (3) при $0 < \alpha < 1$. При $\varepsilon > 0$ особлива точка $\rho = 0$ втрачає стійкість і з'являється особлива точка $\rho_0 = \left(\frac{\varepsilon}{|\operatorname{Re}\gamma|}\right)^{\frac{1}{2}}$ (нагадаємо, що розглядається випадок $\rho > 0$).

Якщо ввести варіацію $\delta\rho = \rho - \rho_0$, то

$$\frac{d\delta\rho}{dt} = \varepsilon(\delta\rho + \rho_0) + \operatorname{Re}\gamma(\delta\rho + \rho_0)^3 = (\varepsilon + 3\rho_0^2\operatorname{Re}\gamma)\delta\rho + o(\delta\rho).$$

Оскільки $\varepsilon + 3\rho_0^2\operatorname{Re}\gamma = -2\varepsilon < 0$, то особлива точка $\rho = \rho_0$ асимптотично стійка. Ця особлива точка відповідає граничному циклу у вихідній системі (3).

Підставляючи $\rho(t) = \rho_0 = \left(\frac{\varepsilon}{|\operatorname{Re}\gamma|}\right)^{\frac{1}{2}}$ в друге рівняння системи (17) отримаємо

$$\frac{d\theta}{dt} = \omega + \operatorname{Im}\gamma \frac{\varepsilon}{|\operatorname{Re}\gamma|}, \quad \text{звідки,} \quad \text{покладаючи} \quad \theta(0) = 0, \quad \text{отримаємо}$$

$$\theta(t) = \left(\omega + \frac{\varepsilon\operatorname{Im}\gamma}{|\operatorname{Re}\gamma|}\right)t = \omega^*t.$$

Таким чином, в змінній $\eta_1(t)$ граничний цикл має наближене представлення

$$\eta_1 = \left(\frac{\varepsilon}{|\operatorname{Re}\gamma|}\right)^{\frac{1}{2}} e^{\left(\omega + \frac{\varepsilon\operatorname{Im}\gamma}{|\operatorname{Re}\gamma|}\right)t}. \quad (18)$$

Період цього циклу визначається за наближеною формулою

$$T = \frac{2\pi}{\omega + \frac{\varepsilon\operatorname{Im}\gamma}{|\operatorname{Re}\gamma|}}. \quad (19)$$

Можна представити граничний цикл і в вихідних змінних x_1 та x_2 :

$$x_1(t) \approx 1 + (\varepsilon - 1) \operatorname{Re} \eta - \omega \operatorname{Im} \eta$$

$$x_2(t) \approx 1 + \operatorname{Re} \eta,$$

де

$$\eta(t) \approx \rho_0 e^{i\omega^* t} - \frac{ia_{20}}{\omega} \rho_0^2 e^{2i\omega^* t} - \frac{i\lambda^2}{\omega |\lambda|^2} a_{11} \rho_0^2 - \frac{i\lambda^2}{\omega |\lambda|^2} \bar{a}_{20} \rho_0^2 e^{-2i\omega^* t} =$$

$$= \rho_0 e^{i\omega^* t} - \rho_0^2 \left[\frac{ia_{20}}{\omega} \left(\frac{\lambda}{2} - \frac{1}{4} \right) e^{2i\omega^* t} + \frac{\alpha i \lambda^2}{2\omega |\lambda|^2} - \frac{i\lambda^2}{\omega |\lambda|^2} \left(\frac{\bar{\lambda}}{2} - \frac{1}{4} \right) e^{-2i\omega^* t} \right], \quad \omega^* = \frac{2\pi}{T}. \quad (20)$$

Отже, нами отримано наближені формули для визначення параметрів автоколивань та граничного циклу.

7. Висновки

В роботі був здійснений якісний аналіз нелінійної динамічної дифузійної моделі продажу товару з використанням ефекту реклами.

За допомогою першого методу Ляпунова досліджено стійкість положення рівноваги системи рівнянь збуреного руху (стійкість за лінійним наближенням). Побудовано область асимптотичної стійкості в просторі параметрів (α, β) . Перед дослідженням стійкості положення рівноваги в критичному випадку система попередньо була зведена до нормальної форми Пуанкаре.

За допомогою другого методу Ляпунова встановлено асимптотичну стійкість особливої точки в критичному випадку. Показано, що межа області асимптотичної стійкості $\alpha = 1$, $\beta \neq 1$ є безпечною та присутня м'яка втрата стійкості. М'яка втрата стійкості проявляється в тому, що в динамічній системі, положення рівноваги втрачає стійкість і виникає стійкий граничний цикл (біфуркація Хопфа). Факт існування циклу також був встановлений на основі теореми Пуанкаре-Бендіксона. За допомогою нормальної форми Пуанкаре визначено наближено параметри автоколивань та граничного циклу.

В подальшому передбачається здійснити дослідження деяких дифузійних моделей інновацій з врахуванням запізнення та елементів нечіткої логіки.

Подяки

Автори висловлюють вдячність доктору фізико-математичних наук, провідному науковому співробітнику В.І. Слиньку за постійну увагу до роботи та обговорення отриманих результатів.

Список використаної літератури:

1. Bass F.M. A new product growth for model consumer durables / F.M. Bass // Management Science. – 1969. – 15(5). – P. 215–227.
2. Radas S. Diffusion models in marketing: how to incorporate the effect of external influence / S. Radas // Privredna kretanja i ekonomska politika. – 2006. – 15(105). – P. 30–51.
3. Robinson B. Dynamic Price Models for New Product Planning / B. Robinson, C. Lakhani // Management Science. – 1975. – N 10. – P. 1113–1122.
4. Horsky D. Advertising and the diffusion of new products / D. Horsky, L.S. Simon // Marketing Science. – 1983. – Vol. 2, N1. – P. 18–28.
5. Kalish S. A New Product Adoption Model with Pricing, Advertising, and Uncertainty / S. Kalish // Management Science. 1985. – N 31, P. 1569–1585.

6. Feichtinger G. Optimal Pricing in a Diffusion Model with Nonlinear Price-Dependent Market Potential / G. Feichtinger. – 1981, Working Paper No. 43, Operations Research Department, Technische Universität Wien.
7. Bass F.M. Why the Bass model fits without decision variables / F.M. Bass, D. Jain, T. Krishnan // *Marketing Science*. – 1994. – N 13, P.204–223.
8. Nicoleta Sirghi. Deterministic and stochastic advertising diffusion model with delay / Nicoleta Sirghi, Mihaela Neamtu // *Wseas Transactions on Systems and Control*. 2013. – Vol. 8, N 4, P. 141–150.
9. Rogers E. M. Diffusion of innovations (5th ed.) / E. M. Rogers. – New York, 2003. – 289 p.
10. Babenko S.V. Stability of motion of nonlinear systems with impulse action in critical cases (in Russian) / S.V. Babenko, V.I. Slyn'ko // *Reports of the National Academy of Sciences of Ukraine*. 2008. — N 6, P. 46 – 52.
11. Dvirnyi A.I. On stability of critical equilibrium states of some classes of complex impulsive systems / A.I. Dvirnyi, V.I. Slyn'ko // *Journal of Computer and Systems Sciences International*. 2014. – Vol. 53, N 1, P. 20–32.
12. Feichtinger G. Hopf bifurcation in an advertising diffusion model / G. Feichtinger // *Journal of Economic Behavior and Organization*. – 1992. – N 17, P. 401–411.
13. Demidovich B. P. Lectures on the Mathematical Stability Theory (in Russian) / B. P. Demidovich. – Nauka, Moscow, 1967. – 267 p.
14. Arnold V.I. Henri Poincaré: Selected Works in Three Volumes. V. 1. / V.I. Arnold. – Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014.
15. Hasselblatt B. A first Course in Dynamics / B. Hasselblatt, A. Katok – Cambridge University Press, 2003. – 294 p.

References:

1. Bass F.M. (1969). A new product growth for model consumer durables. *Management Science*, 15(5), 215–227.
2. Radas S. (2006). Diffusion models in marketing: how to incorporate the effect of external influence. *Privredna kretanja i ekonomska politika*, 15(105), 30–51.
3. Robinson B., Lakhani C. (1975). Dynamic Price Models for New Product Planning. *Management Science*, 10, 1113–1122.
4. Horsky D., Simon L.S. (1983). Advertising and the diffusion of new products. *Marketing Science*, 2, 1–18.
5. Kalish S. (1985). A New Product Adoption Model with Pricing, Advertising, and Uncertainty. *Management Science*, 31, 1569–1585.
6. Feichtinger G. (1981). Optimal Pricing in a Diffusion Model with Nonlinear Price-Dependent Market Potential. Working Paper No. 43, Operations Research Department, Technische Universität Wien, December.
7. Bass F.M., Jain D., Krishnan T. (1994). Why the Bass model fits without decision variables. *Marketing Science*, 13, 204–223.
8. Nicoleta Sirghi, Mihaela Neamtu (2013). Deterministic and stochastic advertising diffusion model with delay. *Wseas Transactions On Systems and Control*, 8 (4), P. 141–150.
9. Rogers E. M. (2003). Diffusion of innovations (5th ed.), New York.
10. Babenko S.V., Slyn'ko V.I. (2008). Устойчивость движения нелинейных систем с импульсным воздействием в критических случаях. *Доп. НАН України*, 6, 46 – 52.
11. Dvirnyi A.I., Slyn'ko V.I. (2014). On stability of critical equilibrium states of some classes of complex impulsive systems. *Journal of Computer and Systems Sciences International*, 53 (1), 20–32.

12. Feichtinger G. (1992). Hopf bifurcation in an advertising diffusion model. *Journal of Economic Behavior and Organization*, 17, 401–411.
13. Демидович Б.П. (1967). Лекции по математической теории устойчивости, М.: Наука, 1967, 472 с.
14. Arnold V.I. Henri Poincaré: Selected Works in Three Volumes. V. 1. / V.I. Arnold.— Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2014.
15. Hasselblatt B., Katok A. (2003). A first Course in Dynamics. Cambridge University Press.

V.V. Atamas'

Candidate of physical and mathematical sciences, associate professor, head of the department of algebra and mathematical analysis,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
atamas_v@ukr.net

V.S. Denysenko

Candidate of physical and mathematical sciences, associate professor, assistant professor of economics and business modeling department,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
den_vik@ukr.net

V.O. Denysenko

Candidate of Economic Sciences, Senior Lecturer of the Department of Economics and International Economic Relations,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
vikaonline@ukr.net

**QUALITATIVE ANALYSIS OF THE NONLINEAR ADVERTISING
DIFFUSION MODEL**

Summary. *In this paper a qualitative analysis of the nonlinear dynamic advertising diffusion model have been carried out. Using the first Lyapunov method, the asymptotic stability of the equilibrium position of the system of equations of perturbed motion (stability by linear approximation) has been investigated and sufficient asymptotic stability conditions in terms of algebraic inequalities has been obtained based on Routh-Hurwitz conditions. The domain of asymptotic stability has been constructed. To investigate stability of equilibrium position in a critical case we first transform our initial nonlinear system of differential equations to a normal form of Poincare. Then using the second Lyapunov method (quadratic positive definite Lyapunov function), we establish the asymptotic stability of a singular point in the critical case. It is shown that the boundary of the asymptotic stability domain is safe and there is a soft loss of stability. The existence of a stable limit cycle (Hopf bifurcation) is proved. Basing on the Poincare-Bendixon theorem, the existence of the limit cycle (stable periodic solution) has been established. Using the Poincare normal form, the parameters of self-oscillations and the formula for limit cycle and its period have been approximately determined.*

Keywords: diffusion of innovation model, Lyapunov asymptotic stability, limit cycle, Hopf bifurcation.

*Одержано редакцією 23.09.2018
Прийнято до друку 26.12.2018*

А. В. Воронцова

Магістр, Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця,
Україна,
aki57776@gmail.com

ORCID: 0000-0002-3363-2229

К. О. Буряченко

Кандидат фіз.-мат. наук, доцент,
Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, Україна,
katarzyna_@ukr.net

УДК 517.94

PACS 02,03,05,06,07

DOI: 10.31651/2076-5851-2018-1-113-119

РОЗВ'ЯЗНІСТЬ КРАЙОВИХ ЗАДАЧ ДЛЯ КВАЗІЛІНІЙНИХ РІВНЯНЬ ДРУГОГО ПОРЯДКУ З ПАРАМЕТРОМ В ПРАВІЙ ЧАСТИНІ

У роботі розглядається перша крайова задача для квазілінійного рівняння другого порядку з параметром в правій частині та нелінійного степеневого зросту. За допомогою операторних методів доведено теорему існування класичного розв'язку задачі. Наведено методично-теоретичні аспекти застосувань отриманого результату для розв'язання відповідних задач.

Ключові слова: крайові задачі, квазілінійне рівняння другого порядку, функція Гріна, нерухома точка, теорема Шаудера.

1. Вступ

Подана робота присвячена отриманню умов розв'язності крайових задач для квазілінійних рівнянь другого порядку з параметром в правій частині у випадку нелінійного степеневого зросту довільного порядку. У основі сформульованої задачі лежить лінійна та квазілінійна задачі зі змінними коефіцієнтами. Дослідження проводиться за допомогою операторних методів та методу нерухомої точки. А саме з використанням теореми Шаудера та її наслідків. Основним результатом роботи є теорема розв'язності першої крайової задачі для рівняння виду:

$$a_0(t) \frac{d^2 x}{dt^2} + a_1(t) \frac{dx}{dt} + a_2(t)x(t) = f(\lambda x(t), t),$$

$$x(0) = x(1) = 0,$$

де $f(\lambda x(t), t) = \lambda x^n + g(t)$.

Одержані результати мають методично-теоретичне значення та можуть бути використані не тільки у подальших дослідженнях диференціальних рівнянь у частинних похідних та у прикладних задачах, а також у розробці відповідних прикладів нелінійних рівнянь з степеневою нелінійністю, описі методики розв'язання цих задач за допомогою функції Гріна та теорем Шаудера про нерухомі точки.

2. Основний результат роботи: теорема про розв'язність крайових задач для квазілінійних рівнянь другого порядку з параметром в правій частині

Розглянемо першу крайову задачу для квазілінійного рівняння другого порядку з параметром і нелінійним степеневим зростом по $x(t)$ у правій частині: $x^n(t), n > 1$:

$$a_0(t) \frac{d^2 x}{dt^2} + a_1(t) \frac{dx}{dt} + a_2(t)x(t) = f(\lambda x(t), t), \quad (1)$$

$$x(0) = x(1) = 0, \quad (2)$$

де $f(\lambda x(t), t) = \lambda x^n + g(t), a_0(t) \neq 0$.

Сформулюємо умови на коефіцієнти при функції $x(t)$ та на функцію $g(t)$ у правій частині: $a_0(t), a_1(t), a_2(t) \in C_{[0,1]}, a_2(t) \leq 0$ та $g(t) \in C_{[0,1]}$.

Наступна теорема є основним результатом роботи та визначає умови розв'язності поставленої задачі (1), (2).

Теорема. Нехай $a_0(t), a_1(t), a_2(t), g(t) \in C_{[0,1]}, a_0(t) \neq 0, a_2(t) \leq 0, f(\lambda x, t) = \lambda x^n + g(t)$ та виконана одна з умов:

$$1) \quad \|g\|_{C_{[0,1]}} \leq \frac{n-1}{nG^{n-1}\sqrt{nG|\lambda|}}, \text{ якщо параметр } \lambda \text{ відомий,}$$

або

$$2) \quad |\lambda| \leq \left(\frac{n-1}{\|g\|}\right)^{n-1} \cdot \left(\frac{1}{nG}\right)^n, \text{ якщо задана функція } g(t),$$

де $G = \max_{t \in [0,1]} \int_0^1 |G(\tau, t)| d\tau$, $G(\tau, t)$ – функція Гріна даної задачі. Тоді задача (1), (2) має розв'язок в просторі $C_{[0,1]}^2$.

Доведення. Слідуючи методиці пошуку розв'язку, зведемо задачу до операторного рівняння. Розв'язок задачі (1), (2) за допомогою функції Гріна подається у виді рівняння:

$$x(t) = \int_0^1 G(\tau, t) (\lambda x^n + g(\tau)) d\tau.$$

Позначимо праву частину за оператор:

$$Ax(t) = \int_0^1 G(\tau, t) (\lambda x^n + g(\tau)) d\tau.$$

Звідки отримаємо задачу про знаходження нерухомої точки оператора $x(t) = Ax(t)$.

Отже, існування розв'язку крайової задачі для заданого рівняння еквівалентно пошуку нерухомої точки оператора

$$Ax(t) = \int_0^1 G(\tau, t) (\lambda x^n + g(\tau)) d\tau.$$

Перевіримо існування нерухомої точки оператора за допомогою теореми Шаудера. Нехай $x \in C_{[0,1]}, Ax(t) = \int_0^1 G(\tau, t) (\lambda x^n + g(\tau)) d\tau$ та

$D = \bar{B}_R(0) = \{x \in C_{[0,1]}: \|x\|_{C_{[0,1]}} \leq R\}$, де $R > 0$. Перевіримо неперервність та компактність оператора A . Представимо оператор A у вигляді композиції $A = I \circ N$, де I – інтегральний оператор, ядром якого є функція Гріна задачі (1), (2)

$$Iu(t) = \int_0^1 G(\tau, t) u(\tau) d\tau,$$

а N – оператор Немицького, що визначається заданою функцією

$$f: (Nx)(t) = (N_f x)(t) = f(x(t), t).$$

Оператор I з неперервним ядром – неперервний та компактний. Оператор N – неперервний. Тоді A є композицією неперервних операторів, тобто A – неперервний. Крім того, A – компактний, як композиція неперервного та компактного.

Для використання теореми Шаудера треба забезпечити умову $A: D \rightarrow D$, тобто $\|x\|_{C_{[0,1]}} \leq R, \forall x(t) \in C_{[0,1]}$. Звідки випливає $\|Ax\|_{C_{[0,1]}} \leq R$.

$$\begin{aligned}
\|Ax\|_{C_{[0,1]}} &= \max_{t \in [0,1]} \int_0^1 |G(\tau, t) (\lambda x^n(\tau) + g(\tau))| d\tau \\
&\leq \max_{t \in [0,1]} |\lambda x^n(t) + g(t)| \max_{t \in [0,1]} \int_0^1 |G(\tau, t)| d\tau = G \|\lambda x^n + g\|_{C_{[0,1]}} \\
&\leq G \left(|\lambda| \|x\|_{C_{[0,1]}}^n + \|g\|_{C_{[0,1]}} \right) \leq G \left(|\lambda| R^n + \|g\|_{C_{[0,1]}} \right) \leq R.
\end{aligned}$$

Тобто, $G|\lambda|R^n + G\|g\|_{C_{[0,1]}} - R < 0$. Отримаємо з цього виразу необхідні для розв'язності умови для функції $g(t)$ та параметру λ .

Позначимо $G|\lambda|R^n + G\|g\|_{C_{[0,1]}} - R = \varphi(R)$ та знайдемо мінімальне значення цієї функції.

$$\varphi' = nG|\lambda|R^{n-1} - 1 = 0.$$

Отримуємо два випадки:

1. Якщо n – парне, то $R_{min} = \sqrt[n-1]{\frac{1}{nG|\lambda|}}$. (див. рис. 1)

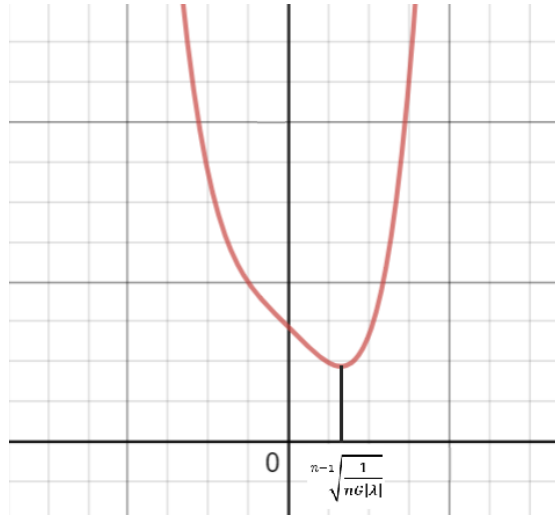


Рис. 1

2. Якщо n – непарне, $R_{1,2} = \pm \sqrt[n-1]{\frac{1}{nG|\lambda|}}$, звідки $R_{max} = -\sqrt[n-1]{\frac{1}{nG|\lambda|}}$, $R_{min} = \sqrt[n-1]{\frac{1}{nG|\lambda|}}$. (див. рис. 2)



Рис. 2

Отже, не залежно від парності n $R_{\min} = \frac{1}{\sqrt[n-1]{nG|\lambda|}}$.

$$\varphi(R_{\min}) = G|\lambda| \frac{1}{nG|\lambda|^{\frac{n-1}{n-1}} \sqrt[n-1]{nG|\lambda|}} + G\|g\|_{C_{[0,1]}} - \frac{1}{\sqrt[n-1]{nG|\lambda|}} \leq 0$$

$$\frac{1}{\sqrt[n-1]{nG|\lambda|}} + G\|g\|_{C_{[0,1]}} - \frac{1}{\sqrt[n-1]{nG|\lambda|}} \leq 0.$$

З цієї рівності отримаємо умови для функції $g(t)$ та параметра λ

$$\|g\|_{C_{[0,1]}} \leq \frac{n-1}{nG \sqrt[n-1]{nG|\lambda|}};$$

$$|\lambda| \leq \left(\frac{n-1}{\|g\|} \right)^{n-1} \cdot \left(\frac{1}{nG} \right)^n.$$

Перевіримо, якому простору належить розв'язок.

Нехай x_0 – розв'язок задачі (1), (2), тоді $a_0(t)\ddot{x}_0 = \lambda x_0^n + g(t) - a_1(t)\dot{x}_0 - a_2(t)x_0(t)$ за умовою $\lambda x_0^n + g(t) - a_1(t)\dot{x}_0 - a_2(t)x_0(t) \in C_{[0,1]}$, отже $\ddot{x}_0 \in C_{[0,1]}$, тоді $x_0(t) \in C_{[0,1]}^2$.

3. Застосування основного результату роботи

Доведений в роботі основний результат допомагає розробити низку завдань методичного характеру, які дозволять використати їх в якості методичного забезпечення курсу «Теорія нелінійних операторів». Нехай дана перша крайова задача для квазілінійного рівняння другого порядку з параметром у правій частині і нелінійним степеневим зростом по $x(t)$: $x^n(t), n > 1$:

$$a_0(t) \frac{d^2x}{dt^2} + a_1(t) \frac{dx}{dt} + a_2(t)x(t) = \lambda x^n + g(t), \quad (3)$$

$$x(0) = x(1) = 0, \quad (4)$$

де $a_0(t) \neq 0, a_2(t) \leq 0$ та $a_0(t), a_1(t), a_2(t), g(t) \in C_{[0,1]}$.

В цьому напрямку можливі завдання двох типів: по заданій функції $g(t)$ знайти множину зміни параметра, в якій відповідна перша крайова задача матиме розв'язок, а також за відомим значенням параметра описати множину в просторі неперервних функцій, до якої має належати доданок $g(t)$, для того щоб відповідна перша крайова задача мала розв'язок.

Завдання 1. Знайти значення параметру λ , при яких задача (3), (4) має розв'язки, якщо відома функція $g(t)$.

Наведемо приклади задач:

$$1. \quad (t+1)x'' - x' - \frac{3x}{t+1} = \lambda x^4 + t^3 - t, \quad x(0) = x(1) = 0;$$

$$2. \quad (t+1)^2 x'' + 2(t+1)x' - 2x = \lambda x^2 - \cos t, \quad x(0) = x(1) = 0;$$

$$3. \quad (3+t^2)x'' + 2tx' = \lambda x^7 - t^3 \sqrt{t-1}, \quad x(0) = x(1) = 0.$$

Завдання 2. Знайти, для яких функцій $g(t)$ задача (3), (4) має розв'язки, якщо відомий параметр λ .

Наведемо приклади задач:

$$1. \quad t^2 x'' - x' = 6x^5 - g(t), \quad x(0) = x(1) = 0;$$

$$2. \quad (t^2 + 1)x'' - 2tx' = 3x^9 - g(t), \quad x(0) = x(1) = 0;$$

$$3. \quad \left(\frac{x'}{t-2} \right)' - \frac{3x}{(t-2)^2} = 8x^4 - g(t), \quad x(0) = x(1) = 0.$$

Як приклад наведемо розв'язок однієї із запропонованих задач.

$$2.1. \quad (t^2 + 1)x'' - 2tx' = 3x^9 - g(t), \quad x(0) = x(1) = 0.$$

$$a_0(t) = t^2 + 1 \in C[0,1], \quad a_1(t) = -2t \in C[0,1], \quad a_2(t) = 0.$$

Отже, за теоремою дана задача має розв'язок при $\|g\|_{C[0,1]} \leq \frac{n-1}{nG^{n-1}\sqrt[n]{nG|\lambda|}}$. Знайдемо значення цього виразу. $\lambda = 3, n = 9$.

Побудуємо функцію Гріна для однорідної задачі:

$$(t^2 + 1)x'' - 2tx' = 0, \quad x(0) = x(1) = 0.$$

Загальний розв'язок однорідного рівняння має вид: $x_{зп} = c_1 \arctgt + c_2$. При виконанні крайових умов задача має лише тривіальний розв'язок, отже можливо побудувати функцію Гріна.

Нехай, $x_1 = \arctgt$ – нетривіальний розв'язок, який задовольняє умові $x(0) = 0$, $x_2 = 4\arctgt - \pi$ – нетривіальний розв'язок, який задовольняє умові $x(1) = 0$.

Функція Гріна має вид $G(t,s) = \begin{cases} \alpha_1(s)\arctgt, & t \in [0,s] \\ \alpha_2(s)(4\arctgt - \pi), & t \in [s,1] \end{cases}$ Знайдемо $\alpha_1(s), \alpha_2(s)$ з умов:

$$\begin{cases} \alpha_1 \arctgs = 4\alpha_2(4\arctgs - \pi) \\ \frac{4\alpha_2}{1+s^2} - \frac{\alpha_1}{1+s^2} = \frac{1}{1+s^2} \end{cases}.$$

Тоді функція Гріна набуде вигляду:

$$G(t,s) = \begin{cases} \left(\frac{4\arctgs}{\pi} - 1\right)\arctgt, & t \in [0,s] \\ \frac{\arctgs}{\pi}(4\arctgt - \pi), & t \in [s,1] \end{cases}.$$

Далі розрахуємо знайдемо значення інтегралу від отриманої функції Гріна:

$$\begin{aligned} \int_0^1 G(t,s) ds &= \int_0^t \left(\frac{4\arctgs}{\pi} - 1\right) \arctgt ds + \int_s^1 \frac{\arctgs}{\pi} (4\arctgt - \pi) ds \\ &= (\arctgt - 1) \left(\frac{\pi}{4} - \frac{1}{2} \ln 2\right) - \frac{1}{2} \ln(1+t^2). \end{aligned}$$

Тепер можливо знайти необхідне значення $G = \max_{t \in [0,1]} \int_0^1 |G(t,s)| ds \approx 0,44$.

Отже, дана задача має розв'язок при

$$\|g\|_{C[0,1]} \leq \frac{n-1}{nG^{n-1}\sqrt[n]{nG|\lambda|}} = \frac{8}{9 \times 0,44^8 \sqrt[9]{9 \times 0,44 \times 3}} = 1,5.$$

Висновки

В роботі було сформульовано теорему про розв'язність першої крайової задачі для квазілінійних рівнянь другого порядку з параметром у правій частині. Сформульована теорема дозволяє досліджувати розв'язність квазілінійних рівнянь з нелінійним степеневим зростом по $x(t)$ та параметром λ . На основі основного результату роботи сформульовано та наведено два типи завдань на розв'язність першої крайової задачі квазілінійного рівняння другого порядку з параметром у правій частині у випадку нелінійного степеневого зросту по $x(t)$, які можуть бути використані у подальшому методичному забезпеченні курсу «Теорія нелінійних операторів» для студентів ОР «Магістр».

Список використаної літератури:

1. Birkhoff, G.D. Invariant points in function space / O.D. Kellogg, G.D. Birkhoff, // Trans. Amer. Math. Soc. . – 1922. – Vol. 23. – P. 95 – 115.

2. Bohl, P. Über die Bewegung eines mechanischen Systems in der Nähe einer Gleichgewichtslage // *J. reine angew. Math.* – 1904. – Vol 127. – P. 179-276.
3. Brouwer, L. E. J. Über eindeutige, stetige Transformationen von Flächen in sich // *MA* – 1910. – Vol 69. – P. 176–180.
4. Leray J. Topologie et équations fonctionnelles/ Leray J., Schauder J. // *Ann. Sci. École Norm.* – 1934. – Sup. 61. – P. 45-73.
5. Meetings of the Moscow Mathematical Society// *Uspekhi Mat. Nauk*, – 1955. – Vol 10, Issue 3. – P 65.
6. Poincaré H. Mémoire sur les courbes définies par les équations différentielles // *J. Math. Pures Appl.*, – 1881 –Vol 7 – P. 375–422.
7. Poincaré H. Mémoire sur les courbes définies par les équations différentielles // *J. Math. Pures Appl.*, – 1882 – Vol 8 – P. 251–286.
8. Poincaré H. Mémoire sur les courbes définies par les équations différentielles // *J. Math. Pures Appl.*, – 1885 –Vol 1, p. 167-244.
9. Poincaré H. Mémoire sur les courbes définies par les équations différentielles // *J. Math. Pures Appl.*, – 1886 – Vol 2 – P. 151-217.
10. Schauder J. Zur Theorie stetiger Abbildungen in Funktionalräumen // *Math. Zeitschr.* – 1927. – Vol. 26, №. 1. – P. 47. —65.
11. Schauder, J. Invarianz des Gebietes in Funktionalräumen // *Studia Math.* – 1929. – Vol 1. №1. – P.123-139
12. Tychonoff, A. Ein Fixpunktsatz // *MA* –1935 – Vol 111– P.767-776
13. Боль П. О некоторых дифференциальных уравнениях общего характера, применяемых в механике / Дисс. к.ф.-м.н. Юрьев, 1900. — 114 с
14. Буряченко К.О. Теорема про нерухомі точки та їх застосування в теорії дифференціальних рівнянь: Текст лекцій / К.О. Буряченко, О.Л. Зуєв. Донецьк: ДонНУ, 2007. — 43 с.
15. Колмогоров А.М., Фомин С.В. Элементы теории функций и функционального анализа. – М.: Наука, 1976.
16. Филиппов А.Ф. Введение в теорию дифференциальных уравнений: Учебник. Изд. 2-е, испр, М.: КомКнига, 2007. – 240с.
17. Фрум-Кетков Р. Л., Об отображениях в сферу банахова пространства / Докл. АН СССР – 1967 – Том 175, № 6. – С. 1229 – 1231.
18. Шашкин Ю. А. Неподвижные точки. – М.: Наука, 1989. — 80 с.
19. Шраменко В.М. Застосування нелінійного функціонального аналізу до теорії дифференціальних рівнянь: навч. посібник/ В.М. Шраменко, К.О. Буряченко, Д.В. Лиманський – Донецьк: ДонНУ, 2011. — 184 с.

References

1. Birkhoff, G.D., Kellogg, O.D.(1922) Invariant points in function space, *Trans. Amer. Math. Soc.*, 1922, vol. 23.
2. Bohl, P. Über die Bewegung eines mechanischen Systems in der Nähe einer Gleichgewichtslage (1904). *J. reine angew. Math.* (127), 179-276.
3. Brouwer, L. E. J. Über eindeutige, stetige Transformationen von Flächen in sich (1910). *MA*, 69, 176–180.
4. Leray J. Schauder J. Topologie et équations fonctionnelles (1934). *Ann. Sci. École Norm.*, 61, 45-73.
5. Meetings of the Moscow Mathematical Society (1955). *Uspekhi Mat. Nauk*, 10 (3), 65.
6. Poincaré H. Mémoire sur les courbes définies par les équations différentielles (1881). *J. Math. Pures Appl.*, 7, 375–422.

7. Poincaré H. Mémoire sur les courbes définies par les équations différentielles (1882). *J. Math. Pures Appl.*, 8, 251–286.
8. Poincaré H. Mémoire sur les courbes définies par les équations différentielles (1885). *J. Math. Pures Appl.*, 1, 167–244.
9. Poincaré H. Mémoire sur les courbes définies par les équations différentielles (1886). *J. Math. Pures Appl.*, 2, 151–217.
10. Schauder J. Zur Theorie stetiger Abbildungen in Funktionalräumen (1927). *Math. Zeitschr*, 26(1), 47–65.
11. Schauder, J. Invarianz des Gebietes in Funktionalräumen (1929). *Studia Math*, 1(1), 123–139.
12. Tychonoff, A. Ein Fixpunktsatz (1935), *MA*, 111, 767–776.
13. Bohl P., On some general differential equations applied in mechanics. (1900) Ph.D. Yuriev.
14. Buryachenko K.O., Zuev O.L. *Theorems on fixed points and their application in the theory of differential equations: Text of lectures* (2007). Donetsk: DonNU.(in Ukr.)
15. Kolmogorov A.M, Fomin S.V. *Elements of the theory of functions and functional analysis* (1976). M.: Nauka.(in Russ.)
16. Filippov A.F. *An Introduction to the Theory of Differential Equations: A Textbook*.(2007). M.: KomKniga.(in Russ.)
17. Frum-Ketkov, R. L., On mappings in the sphere of Banach space (1967). Dokl. USSR Academy of Sciences, 175 (6), 1229–1231.(in Russ.)
18. Shashkin Y. A. *Fixed points* (1989). M.: Nauka.(in Russ.)
19. Shramenko V.M, Buryachenko K.O., Limansky D.V., *Application of nonlinear functional analysis to the theory of differential equations: teach. Manual* (2011). Donetsk: DonNU. (in Ukr.).

A. Vorontsova

Master's Degree, Vasyl' Stus Donetsk National University, Vinnytsia, Ukraine,
aki57776@gmail.com

K. Buryachenko

Candidate of Physics and Mathematics Sciences, associate professor,
Department of Mathematical Analysis and Differential Equations,
Vasyl' Stus Donetsk National University, Vinnytsia, Ukraine,
[katarzyna @ukr.net](mailto:katarzyna@ukr.net)

SOLVABILITY OF THE BOUNDARY PROBLEMS FOR THE QUASILINEAR SECOND ORDER EQUATIONS WITH PARAMETER IN THE RIGHT-HAND SIDE

Summary. *The paper is devoted to the problem of solvability of the first boundary value problem for a quasilinear second-order equation with a parameter in the right-hand side and a power nonlinearity of arbitrary order. Using the operator methods (inverse operator method, fixed point method), the theorem for the existence of a classical solution of a problem is proved. The methodological and theoretical aspects of the application of the obtained result for the solving of the corresponding problems are given.*

Keywords: boundary value problems, quasilinear second-order equation, Green's function, fixed point, Schauder theorem.

*Одержано редакцією 04.09.2018
Прийнято до друку 25.12.2018*

МЕТОДИЧНІ НОТАТКИ - З ДОСВІДУ ВИКЛАДАННЯ ФІЗИКИ ТА МАТЕМАТИКИ В ВИЩІЙ ШКОЛІ

ORCID: 0000-0002-7585-4049

О. М. Мельниченко

Магістр фізики,

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна

ORCID: 0000-0003-1555-3831

Н. В. Сторожук

Кандидат фіз.-мат. наук,

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,
nadushenka@ukr.net

ORCID: 0000-0002-1489-0441

Т. В. Запорожець

Доктор фіз.-мат. наук, професор

начальник навчально-методичного відділу, Черкаський національний університет імені
Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,
zaptet@ukr.net

ORCID: 0000-0002-2594-5559

А. М. Гусак

Доктор фіз.-мат. наук, професор,

Заслужений діяч науки і техніки України,

пр.н.с. лабораторії математичної фізики кафедри фізики,

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,
amgusak@ukr.net

УДК 538.93

DOI: 10.31651/2076-5851-2018-1-120-136

PACS 64.60.De, 64.60.Ej, 66.30.Ny,

66.30.Pa, 68.35.bd, 81.30.Nd

МОДЕЛЮВАННЯ КІНЕТИКИ РОЗПАДУ ТА ГОМОГЕНІЗАЦІЇ СПЛАВІВ МЕТОДОМ СЕРЕДНЬОГО ПОЛЯ*

Нещодавно розвинений стохастичний кінетичний метод середнього поля (стохастична модифікація давно відомого методу КМФ) застосовано (1) до моделювання всіх стадій розпаду, (2) до вивчення залежності кінетики розпаду від дифузійної та енергетичної асиметрії сплаву, (3) до визначення розмірних ефектів при розпаді у наночастинках, (4) до моделювання далеких стадій гомогенізації сплаву.

Ключові слова: дифузія, твердий розчин, розпад сплаву, гомогенізація сплавів, стохастичний кінетичний середньопольовий метод.

1. Вступ

Розпад і гомогенізація сплавів є ключовими процесами при обробці та експлуатації матеріалів. Наскільки нам відомо, універсального опису вказаних

* Статтю написано згідно з держбюджетною темою “Мультимасштабне моделювання конкурентної нуклеації, росту і коалесценції фаз в ізотермічних реакціях та СВС-реакціях” (№ 0118U003861) та проектом EXMONAN сьомої рамкової програми Європейського союзу FP7-PEOPLE-2013-IRSES (PIRSES-GA-2013-612552).

процесів, які автоматично давали б прогноз поведінки реального сплаву на всіх стадіях процесу, на сьогоднішній день не існує [1-6]. При прогнозуванні розпаду концентрованих сплавів залишається багато питань на стадії зародкоутворення, а також на стадії коалесценції [1-3]. При прогнозуванні гомогенізації залишається не до кінця дослідженою її далека, асимптотична стадія [4-6]. Крім того, і гомогенізація, і, особливо, розпад, досить суттєво визначаються концентраційною залежністю коефіцієнтів взаємної дифузії. Сказане вище пояснює **актуальність** застосування нових методів до вивчення кінетики розпаду та гомогенізації незважаючи на багаторічні дослідження у цій галузі.

Для дослідження вказаних процесів в даній роботі, ми вибрали нещодавно розвинутий стохастичний кінетичний середньопольовий метод [7]. Вказаний метод є до певної міри проміжним між методами Монте-Карло та феноменологічним методом нерівноважної термодинаміки. З одного боку, наявність стохастичних членів забезпечує саму можливість розпаду метастабільного сплаву з подоланням нуклеаційного бар'єру (у порівнянні з нерівноважною термодинамікою, у якій забезпечується лише зниження потенціалу Гіббса). З іншого боку, метод SKMF має тут і переваги над стандартним методом Монте-Карло, оскільки рівень флуктуацій в ньому значно нижче, і тому, отримані результати не розминаються випадковим розкидом концентрацій. Ми поставили задачу перевірити, чи дозволяє згаданий метод дослідити наступні особливості процесів розпаду та гомогенізації:

1) Найчастіше кінетику розпаду сплаву вивчають за допомогою рентгеноструктурного аналізу. Аналіз дифрактограм показує, що в розпаді конкурують дві тенденції: з одного боку, досить часто на лінії піку однорідного твердого розчину, починає формуватись «плече», яке свідчить про утворення областей із концентраціями, близькими до початкової, але зсунутих відносно цієї концентрації у якийсь бік. З плином часу це «плече» зсувається вздовж осі абсцис дифрактограми і поступово формує окремий пік на певній відстані від початкового. В інших випадках, новий пік може появлятися зразу на певній відстані від початкового піку, не відщеплюючись від початкового піку. І тільки після цього він починає рости. Отже, в просторі концентрацій можливе неперервне зміщення піку від початкового (перший тип поведінки) і стрибкоподібне утворення піку далеко від початкового з подальшим ростом висоти (другий тип поведінки). Перший тип поведінки нагадує спінодальний розпад із поступовим розшаруванням концентрацій. Другий тип поведінки відповідає зародкоутворенню нової фази в результаті гетерофазної флуктуації, як це описується у класичній теорії зародкоутворення.

2) Зазвичай, у процесі розпаду виділяють три стадії – нуклеацію, ріст окремих виділень з одночасним збідненням материнської фази і, зрештою, коалесценцію між виділенням, тобто ріст більших виділень за рахунок розчинення менших виділень шляхом дифузійного перерозподілу атомів через середнє поле материнської фази. Названі три стадії мусять виділятися, зокрема, на часових залежностях дисперсії та характерного розміру неоднорідностей.

3) При інтенсивному масивному зародкоутворенні, або при розпаді в малих частинках, материнська фаза збіднюється уже на стадії зародкоутворення. При цьому ця стадія зародкоутворення може безпосередньо перейти в стадію коалесценції, оминувши стадію росту ізольованих виділень. Більше того, малий розмір частинок може завадити утворенню критичного зародка (на критичний зародок може просто не стачити атомів одного з компонентів у малій частинці материнської фази). Тому можна очікувати зниження і звуження куполу розпаду при зменшенні розмірів сплаву [8-12].

4) Для гомогенізації, навпаки, найменш досліджена заключна стадія гомогенізації. Зокрема, і досі немає загальноприйнятого закону, по якому, дисперсія концентрації при гомогенізації зменшується з плином часу. Одним із авторів даної

роботи передбачено експоненційне спадання дисперсії до нуля, причому швидкість релаксації визначається характерним розміром неоднорідності однорідного сплаву.

Метою роботи є перевірка здатності нового методу SKMF прогнозувати вказані особливості кінетики розпаду та гомогенізації. Відповідно до мети, ставляться наступні завдання:

1) Формулювання алгоритму і відлагодження програми в методі середнього поля для опису дифузійних процесів в бінарному сплаві, в разі обмінного механізму. Забезпечення у алгоритмі та програмі спеціальних заходів для уникнення виходу концентрацій за межі інтервалу (0, 1).

2) Дослідження кінетики розпаду та гомогенізації при різних середніх концентраціях і концентраційних залежностях коефіцієнтів дифузії. Таку залежність можна врахувати наступним способом: розглядати дифузійно та енергетично асиметричні системи.

3) Дослідження впливу розмірів наносистеми та сегрегації на зовнішніх границях на параметри розпаду.

4) Визначення часової залежності дисперсії концентрацій при розпаді та гомогенізації, а також характерного розміру неоднорідностей у системі. В задачі гомогенізації важливо вибрати реалістичні початкові умови, тобто розподіл концентрацій в неоднорідному сплаві. Ми пропонуємо наступний простий спосіб: моделюємо процес розпаду до певної стадії, як описано вище, а в певний момент стрибком піднімаємо температуру, або стрибком пропорційно зменшуємо всі парні енергії так, щоб сплав вийшов із під купола розпаду і попав в область гомогенності. Очевидно, що при цьому замість продовження розпаду, сплав почне гомогенізуватись, починаючи при цьому із структури, яка сформована природнім чином на стадії розпаду.

5) Визначення асимптотичної поведінки часової залежності дисперсії на далеких стадіях процесу.

2. Основи методів KMF і SKMF

У своїй роботі [13] Мартен розглянув просту квазі-одновимірну самоузгоджену нелінійну середньопольову модель міжатомних обмінів. Ця модель в граничному випадку рівноваги автоматично призводила до розподілу Больцмана. Модель Мартена використовувалась Беке, Ерделі та ін. для вивчення дифузії різко асиметричних систем останні 10 років [14-18] і буде нами далі називатись моделлю *МЕВ* (Мартен-Ерделі-Беке). Асиметрія дифузії означає, як правило, що один із компонентів дифузійної пари більш легкоплавкий, і тому всі коефіцієнти дифузії сильно залежать від концентрації, яка змінюється на кілька порядків в межах допустимого діапазону концентрацій. Ерделі і Беке показали, що дифузія на початковій стадії нелінійна і може призводити до загострення профілю концентрації, а не до його згладжування. Ерделі, Беке і Тарановський представили модель [19], яка використовувалась для опису формування впорядкованих фаз. Зокрема, автори виявили, що в дуже асиметричних системах з об'ємноцентрованою кубічною (ОЦК) ґраткою, яка характеризується можливістю переходу II порядку в порядок β -латуні (B2), формування проміжної впорядкованої фази може починатись далеко за межами рівноважної концентрації. В [20] автори застосували цей метод для вивчення утворення проміжних фаз при реакційній дифузії в гранецентрованій кубічній (ГЦК) ґратці. Утворенні, наприклад, упорядкованої фази A3B зі структурою L12 є фазовим переходом I роду. Квазіодновимірна модель МЕВ описати його не може. Тому в [20] автори узагальнили цю модель для тривимірного випадку і спробували додати шум. Після цього метод кінетичного середнього поля (KMF), за рахунок введення динамічного шуму Ланжевена, був перетворений в стохастичний кінетичний середньо-польовий метод (SKMF [7, 21]). Подальший розвиток методу та його застосування можна знайти в [22-25].

Основні положення методу SKMF:

швидкість зміни концентрації у кожному вузлі i тривимірної ґратки, визначається відповідно до збереження речовини, а відповідний локальний баланс потоку в кожному вузлі:

$$\frac{dC_i}{dt} = - \sum_{j=1}^Z \left[C_i (1 - C_j) (\Gamma_{i,j}^{mean-field} + \delta \Gamma_{i,j}^{Lang}) - C_j (1 - C_i) (\Gamma_{j,i}^{mean-field} + \delta \Gamma_{j,i}^{Lang}) \right] \quad (1)$$

де C_i – концентрація в даному вузлі i , C_j – концентрація в j -му сусідньому вузлі, а Z – загальне число найближчих сусідів. $C_i \cdot (1 - C_j)$ – це ймовірність того, що вузол i зайнятий атомом A , і сусідній вузол j – атомом B ; тобто можливий обмін $A - B$. $\Gamma_{i,j}^{mean-field}$ – це ймовірність такого обміну за одиницю часу, тобто це швидкість стрибків атомів A від вузла i до сусіднього вузла j і зворотніх стрибків атомів B .

$$\Gamma_{i,j}^{mean-field} = \Gamma_0 \cdot e^{-\overline{E_{i,j}} / k_B \cdot T} \quad (2)$$

$$\overline{E_{i,j}} = (M - V) \sum_{l=1}^Z C_l + (M + V) \sum_{n=1}^Z C_n, \quad (3)$$

де $V_{\alpha,\beta}$ ($\alpha, \beta = A, B$) – енергії парної взаємодії, $V = V_{AB} - \frac{V_{AA} + V_{BB}}{2}$, $M = \frac{V_{AA} - V_{BB}}{2}$, $\Gamma_0 = \vartheta \cdot e^{-E_0 + Z \cdot (V_{AB} + V_{BB}) / k_B \cdot T}$ (ϑ – частота спроб, E_0 – енергія сідлової точки), V – енергія змішування, M – параметр асиметрії, який визначає залежність міцності міжатомних зв'язків і рухливості від концентрації (дифузійна асиметрія).

$\delta \Gamma_{i,j}^{Lang}$, у рівнянні (1), відповідає за шум і є стохастичним значенням, що додається до частоти стрибків атомів:

$$\delta \Gamma_{i,j}^{Lang} = \frac{A_n}{\sqrt{dt}} \cdot \sqrt{3} \cdot (2 \cdot random - 1) \quad (4)$$

де $2 \cdot random - 1$ генерує випадкове число на проміжку від 0 до 1, A_n – амплітуда шуму, dt – крок по часу.

3. Комп'ютерний експеримент розпаду сплаву

3.1. Моделювання кінетики розпаду для симетричного сплаву. Параметри розширення при розпаді

Для дослідження дифузійного процесу в бінарному сплаві було реалізовано чисельний алгоритм розв'язку рівняння (1). Було змодельовано тривимірну модель ГЦК-ґратки, яка в початковий момент мала однорідний розподіл концентрацій C_0 . Досліджувався невеликий зразок $20 \times 20 \times 20$ параметрів ґратки (або $40 \times 40 \times 40$ атомних площин), що містив $N = 4 \cdot 20 \cdot 20 \cdot 20 = 32000$ вузлів. На краях зразка по всіх осях використано періодичні граничні умови. Інтервал концентрацій (0,1) було розбито на M малих інтервалів $\Delta C = 1/M$. На кожному кроці по часу для кожного (i -го) інтервалу підраховувалась кількість вузлів, що мають концентрації всередині кожного інтервалу:

$\Delta N_i \equiv N \left(C_i - \frac{\Delta C}{2} < C < C_i + \frac{\Delta C}{2} \right)$. Поділивши цю величину на загальну кількість вузлів N і на величину інтервалу ΔC , отримуємо розподіл у просторі концентрацій:

$$\rho_i \equiv \rho(C_i) = \frac{N \left(C_i - \frac{\Delta C}{2} < C < C_i + \frac{\Delta C}{2} \right)}{N \cdot \Delta C}, \quad (5)$$

$$C_i = \frac{\Delta C}{2} + (i-1) \Delta C, \quad i = 1, 2, \dots, N$$

При цьому умова нормування розподілу $\rho(C)$ у просторі концентрацій, $\sum_{i=1}^M \rho_i \Delta C = 1$, виконується автоматично.

Також було знайдено залежність двох параметрів розшарування від часу:

(1) дисперсії:

$$\begin{aligned} \langle (\Delta C)^2 \rangle &\equiv \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (C(k) - \langle C \rangle)^2 = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M (C_i - \langle C \rangle)^2 \cdot \rho_i, \\ \langle C \rangle &\equiv \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N C(k) = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M C_i \cdot \rho_i = \sum_{i=1}^M C_i \cdot \rho_i \Delta C \end{aligned} \quad (6)$$

де $\langle C \rangle$ – середня концентрація компонента, N – загальна кількість вузлів у системі; M – кількість інтервалів простору концентрацій, $C(k)$ – концентрація в k -му вузлі системи, C_i – концентрація в центрі i -го інтервалу простору концентрацій, та

(2) характерної довжини неоднорідності системи:

$$\lambda \equiv \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^N (C(k) - \langle C \rangle)^2}{\frac{1}{Z} \sum_{kn=1}^Z \sum_{k=1}^N \frac{(C(kn) - C(k))^2}{(a/\sqrt{2})^2}}} \quad (7)$$

$C(kn)$ – концентрація компонента А у вузлі kn , сусідньому до вузла « i », a – міжатомна відстань.

Для спрощення розрахунків енергія в сідловій точці $E_s = 0$. Для всіх запусків енергія змішування компонентів $V = 4 \cdot 10^{-21}$ Дж. Спочатку, як тестовий, був змодельований симетричний сплав, тобто при нульовому параметрі асиметрії і при концентрації $\frac{1}{2}$ кожного компонента (абсолютно нестабільна область під спінодаллю).

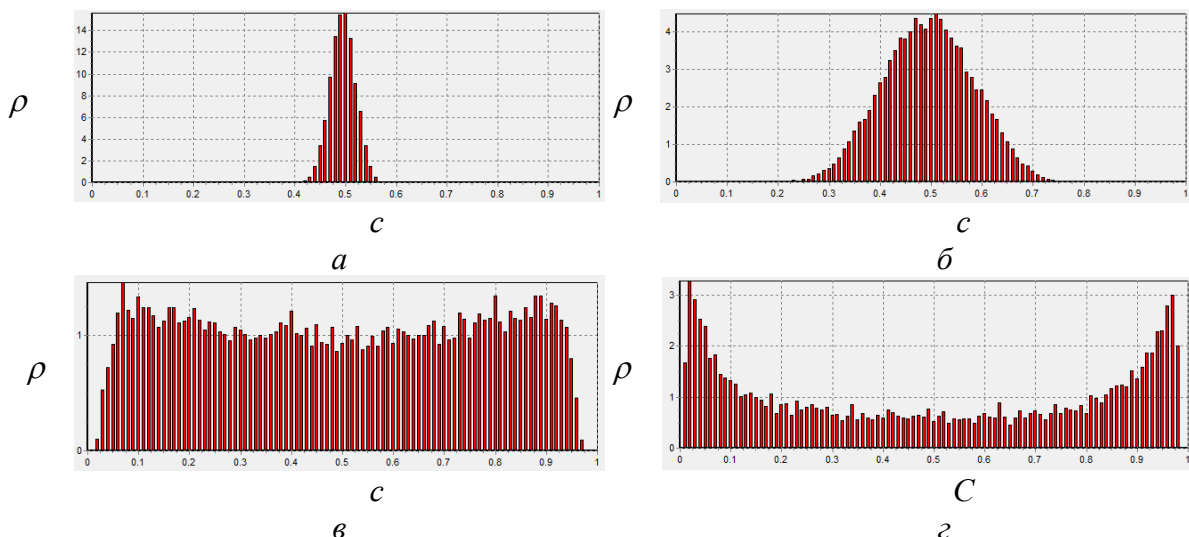


Рис.1. Еволюція розподілів у просторі концентрації при $C_0 = 0.5$, $A_n = 0.25$, $M = 0$.

Fig.1. Evolution of distributions in the concentration space at $C_0 = 0.5$, $A_n = 0.25$, $M = 0$.

Ми спостерігаємо спочатку розширення початкового піку на стадії спінодального розпаду (рис.1б), через певний час стає очевидним роздвоєння розширеного початкового піку (рис. 1в). Утворені піки рухаються один від одного в бік чистих компонентів і після досягнення меж розчинності починають звужуватись навколо точок бінодали твердого розчину (рис. 1г), що відповідає локальній гомогенізації.

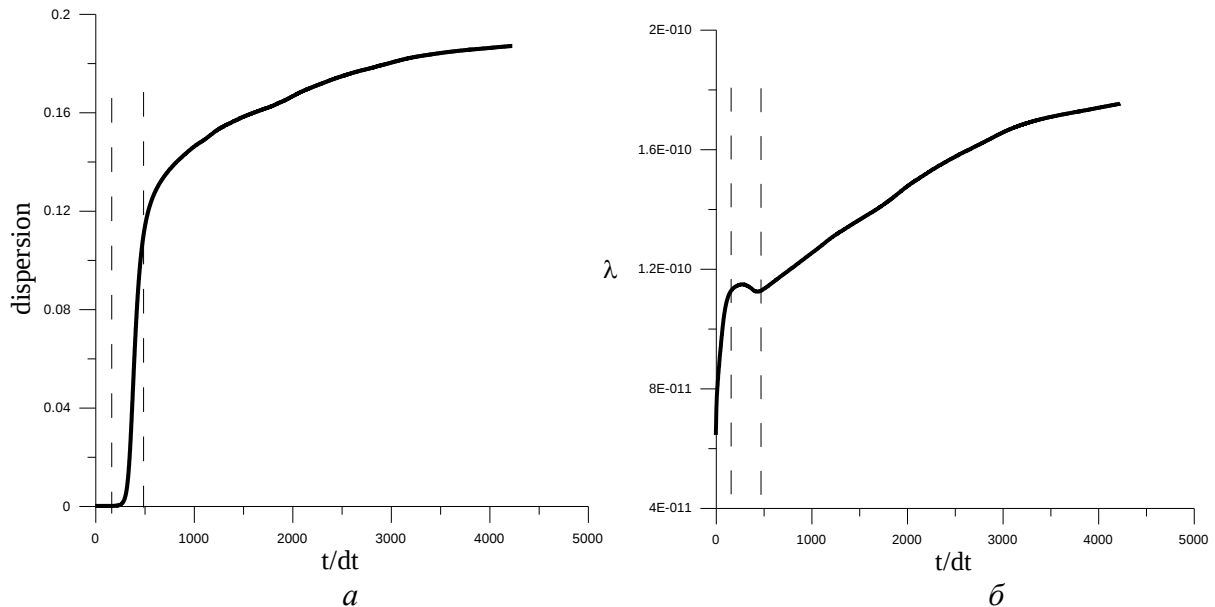


Рис.2. Часова залежність: а – дисперсії системи та б – характерної довжини неоднорідності системи. Пунктирними лініями виділено часовий інтервал, при якому характерна довжина неоднорідності залишається майже сталою (структурний «каркас»), а дисперсія наростає за експоненційним законом. Параметри вказані під рисунком 1.

Fig.2. Time dependence: a – for the dispersion of the system and b – for the characteristic length of the heterogeneity of the system. Dotted lines show the time interval, in which the characteristic length of the heterogeneity is almost constant (structural "framework"), and the dispersion increases according to the exponential law. The parameters are shown at Fig 1.

Як і передбачено теорією Кана-Хільярда, дисперсія при спінодальному розпаді різко (експоненційно) наростає при майже постійній характерній довжині, що відповідає все більшому розшаруванню компонентів в рамках майже фіксованого «каркасу». На далекій стадії характерна довжина зростає. Наразі, ріст $\lambda(t)$, скоріш за все, пов'язаний із коалесценцією, тобто середня відстань між неоднорідностями наростає (відстань між двома чистими **A** (чи **B**)). Ми розраховували, що на далекій стадії коалесценції характерна довжина неоднорідності системи збільшувалась би по закону $t^{\frac{1}{3}}$. Але для цього потрібно, щоб об'єм симуляційного боксу був великим. Адже перед тим як характерна довжина неоднорідності системи вийде на закон $t^{\frac{1}{3}}$, все може закінчитись (тому що ми беремо малі об'єми).

Також були отримані морфологічні дані, які можна побачити засобами OVITO (Open Visualization Tool). На рис. 3 можна спостерігати поступовий перехід від початкового спінодального розпаду до коалесценції.

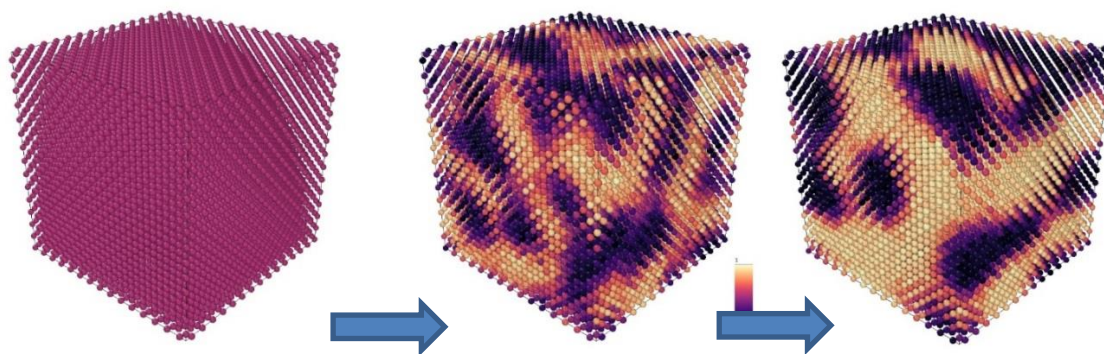


Рис. 3. Розпад в бінарній системі А-В.
Fig. 3. Decomposition in the binary system A-B.

Наступним був змодельований розпад сплаву з нульовим параметром асиметрії, але з початковою концентрацією в метастабільній області (між бінодаллю і спінодаллю). При цьому на початковій стадії можна очікувати процес зародкоутворення замість спінодального розпаду. І дійсно, на рис. 4 а, б можна спостерігати виникнення та ріст індивідуального піку. Це відповідає утворенню зародків і подальшому росту виділень (преципітатів) по інший бік бінодалі.

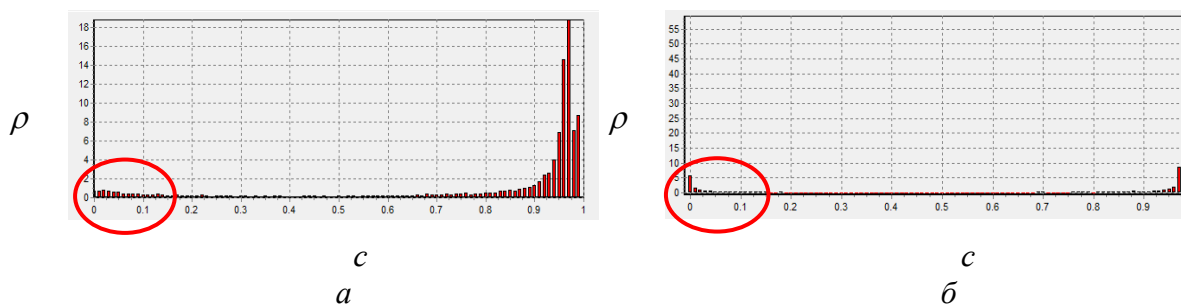


Рис. 4. Еволюція розподілів у просторі концентрації при $C_0 = 0.875$, $A_n = 0.25$, $M = 0$.
Fig. 4. Evolution of distributions in concentration space at $C_0 = 0.875$, $A_n = 0.25$, $M = 0$.

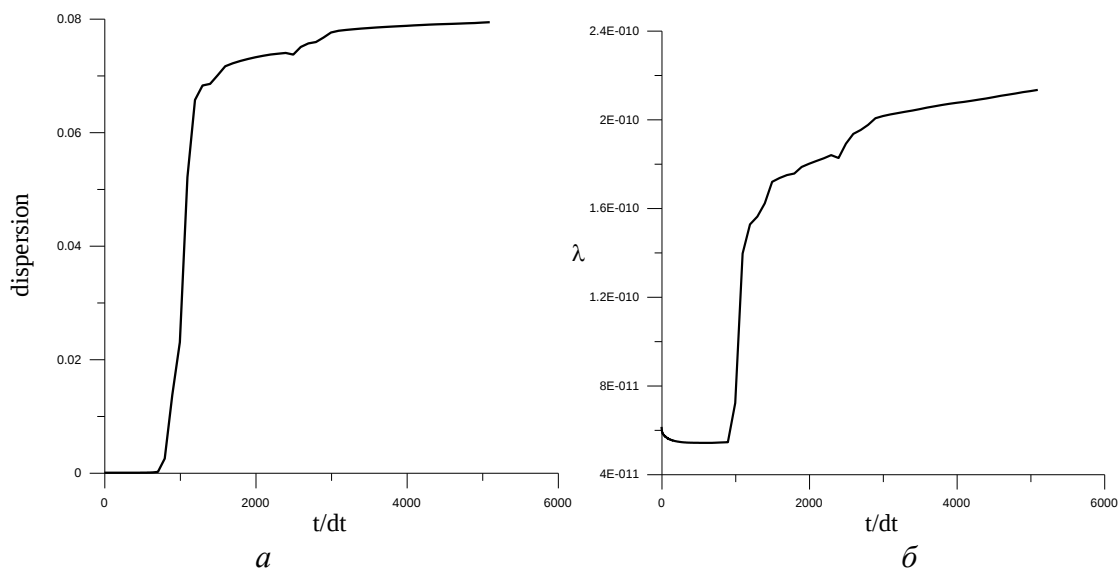


Рис. 5. Часова залежність: а – дисперсії системи та б – характерної довжини неоднорідності системи. Параметри відповідають рисунку 4.
Fig. 5. Time dependence: а – for the dispersion of the system and б – for the characteristic length of the heterogeneity of the system. The parameters are shown at Fig. 4.

Поведінка дисперсії та характерної довжини неоднорідності на рис. 5 кількісно відрізняється від поведінки дисперсії та характерної довжини при спінодальному розпаді на рис. 2. У випадку преципітації та нуклеації нового розчину в надрах старого ріст дисперсії починається лише після певного інкубаційного часу. Поведінка λ на початкових стадіях спеціально не вивчалась теоретично. На рисунку 5 ми чітко спостерігаємо затримку росту дисперсії, тобто інкубаційний період утворення закритичних зародків.

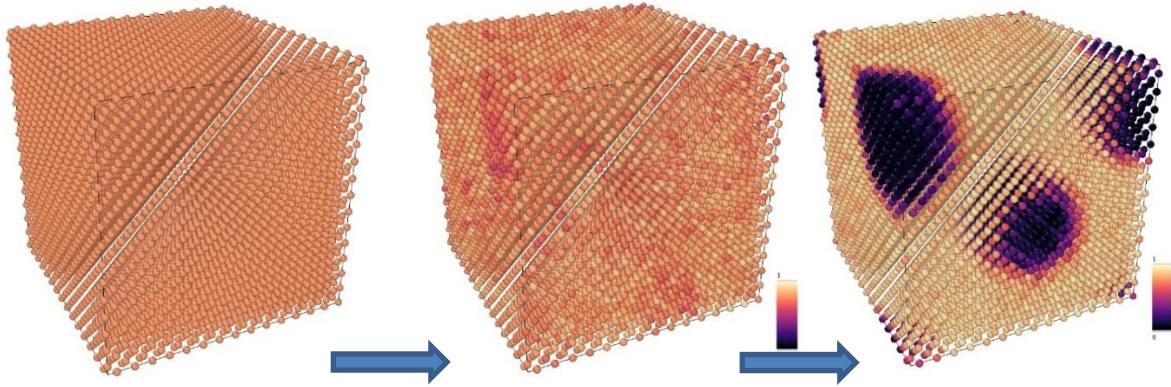
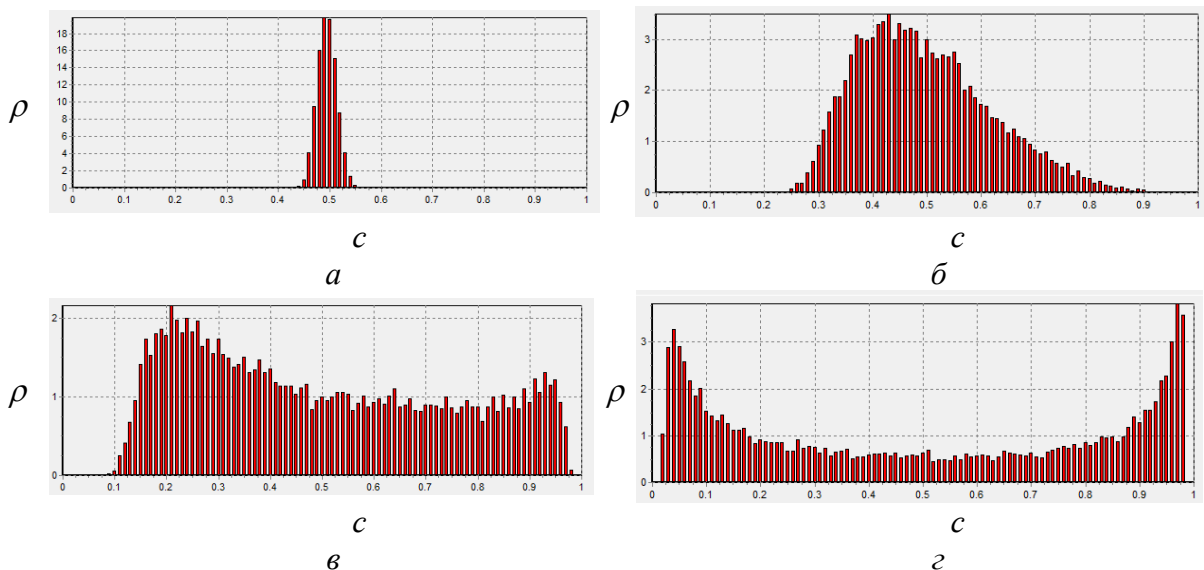


Рис. 6. Зародкоутворення в бінарній системі А-В.

Fig. 6. Nucleation in the binary system A-B.

3.2. Вплив параметра асиметрії на кінетику розпаду. Параметри розширювання при розпаді.

Введення параметра енергетичної несиметричності $M = \frac{V_{AA} - V_{BB}}{2}$ призводить до виходу за межі діапазону $(0; 1)$. Для позбавлення від таких артефактів достатньо зменшувати крок по часу (при інших фіксованих параметрах). Для дослідження впливу M ми дослідили модель, взявши параметри, наведені під рис. 1, але прийняли $M = 0.5 \cdot 10^{-21}$ Дж.

Рис. 7. Еволюція розподілів у просторі концентрації у випадку $M = 0.5 \cdot 10^{-21}$ Дж.Fig. 7. Evolution of distributions in concentration space in the case $M = 0.5 \cdot 10^{-21}$ J

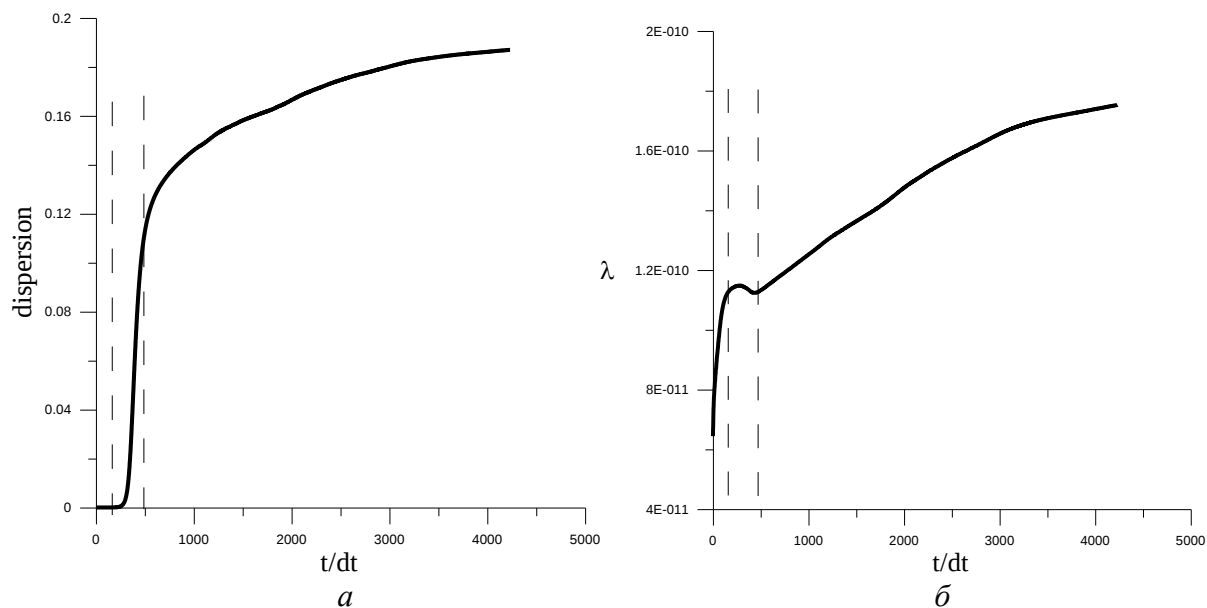


Рис. 8. Часова залежність: а – дисперсії системи та б – характерної довжини неоднорідності системи. Пунктирними лініями виділено часовий інтервал, при якому характерна довжина неоднорідності залишається майже сталою («каркас»), а дисперсія нарастає за експоненціальним законом. Параметри вказані під рис. 7.

Fig. 8. Time dependence: a – for the dispersion of the system and b – for the characteristic length of the heterogeneity of the system. Dotted lines show the time interval, in which the characteristic length of the heterogeneity is almost constant ("framework"), and the dispersion increases according to the exponential law. The parameters are shown at Fig. 7.

Детальний аналіз і пояснення часової залежності характерної довжини буде зроблено в окремій роботі.

3.3. Моделювання розпаду у наночастинках

В достатньо малих частинках розпад (який відбувається у великих частинках) може бути пригніченим. Ми шукаємо початок розпаду в малій частинці з фіксованою середньою концентрацією (наприклад, надлишком атомів В) при покроковому пониженні температури. Для того, щоб зародок ріс, він повинен збирати атоми із материнської фази. Якщо наночастинка достатньо мала, то атомів В може не вистачити для того, щоб створити критичний зародок, тому зародок не може утворитись, всі спроби його утворення будуть розсмоктуватись [8-12]. Нижче представлені результати перевірки цієї ідеї методом SKMF. Суть була в тому, що симуляційний бокс представлявся як наночастинка зі змінними розмірами. При певних фіксованих розмірах наночастинки і при різних температурах (з певного проміжку) ми знаходили таку, вище якої розпад вже не відбувався. Тобто, для різних розмірів наночастинок ми отримували різні критичні температури. Точність цього методу визначається величиною кроку по температурі.

Моделювання проводилось спочатку при нульовій асиметрії $M = 0$, початковій концентрації $C_0 = 0.3$, динамічний шум був $A_n = 0.15$, і енергія змішування $V = 2.4 \cdot 10^{-21}$ Дж. Температура змінювалась в межах від 650 К до 900 К (з кроком $dT = 10$ К).

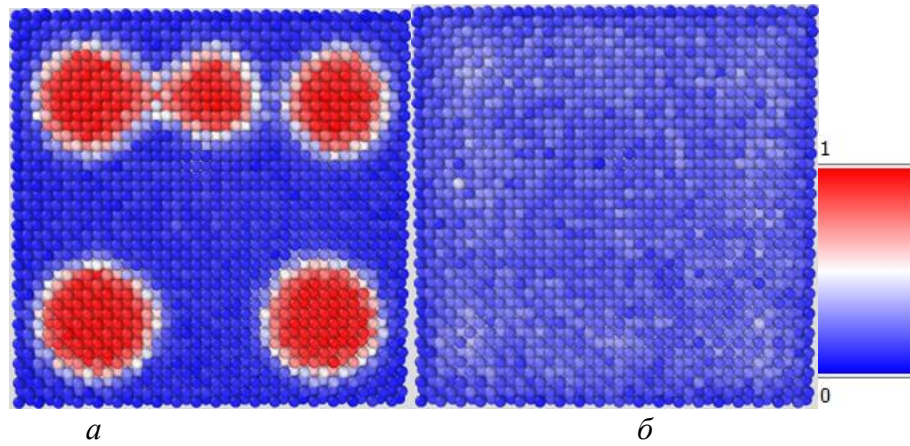


Рис. 9. Переріз зразка (розмір 20x20x20): а – $T < T_{cr}$, б – $T > T_{cr}$.
 Fig. 9. Cross section of the sample (size 20x20x20): а – $T < T_{cr}$, б – $T > T_{cr}$.

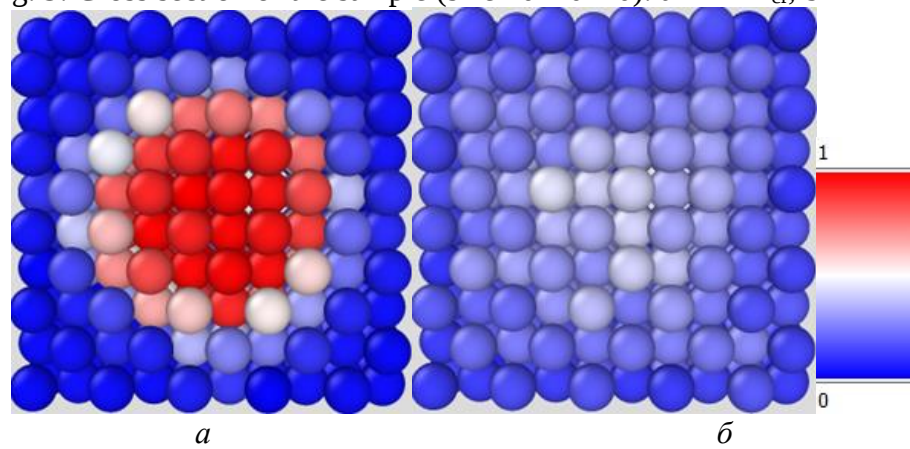


Рис. 10. Переріз зразка (розмір 5x5x5): а – $T < T_{cr}$, б – $T > T_{cr}$.
 Fig. 10. Cross section of the sample (size 5x5x5): а – $T < T_{cr}$, б – $T > T_{cr}$.

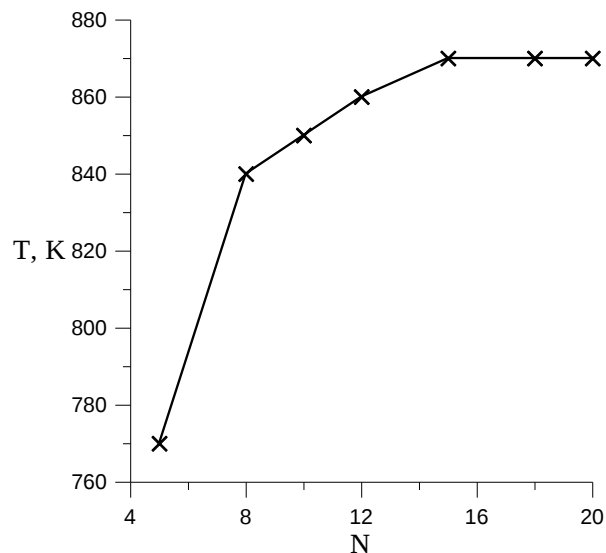


Рис. 11. Залежність критичної температури розпаду від розміру N (довжина грані куба наночастинки в одиницях параметра ґратки) з середньою концентрацією 0.2, $M = 0$.

Fig. 11. Dependence of the critical decomposition temperature on the size N (length of the cube face of the nanoparticle in units of the lattice parameter) with an average concentration 0.2, $M = 0$.

Отже, при зменшенні розмірів частинки ми спостерігаємо пониження критичної температури (див. рис. 11). Крім того, було виявлено, що зміна параметра асиметрії M , впливу на загальну картину залежності $T(N)$ не має.

4. Комп'ютерний експеримент із гомогенізацією

В задачі гомогенізації важливо вибрати реалістичні початкові умови, тобто розподіл концентрацій в неоднорідному сплаві. Як зазначалось у вступі, ми пропонуємо наступний простий спосіб: проводимо процес розпаду до певної стадії, як описано вище, а в певний момент стрибком піднімаємо температуру так, щоб сплав вийшов із під купола розпаду і потрапив в область гомогенності. Очевидно, що при цьому замість продовження розпаду, сплав почне гомогенізуватись, починаючи при цьому із структури, яка сформована природнім чином на стадії розпаду. Для забезпечення гомогенізації, нами було стрибкоподібно збільшено температуру з 900K до 1900K.

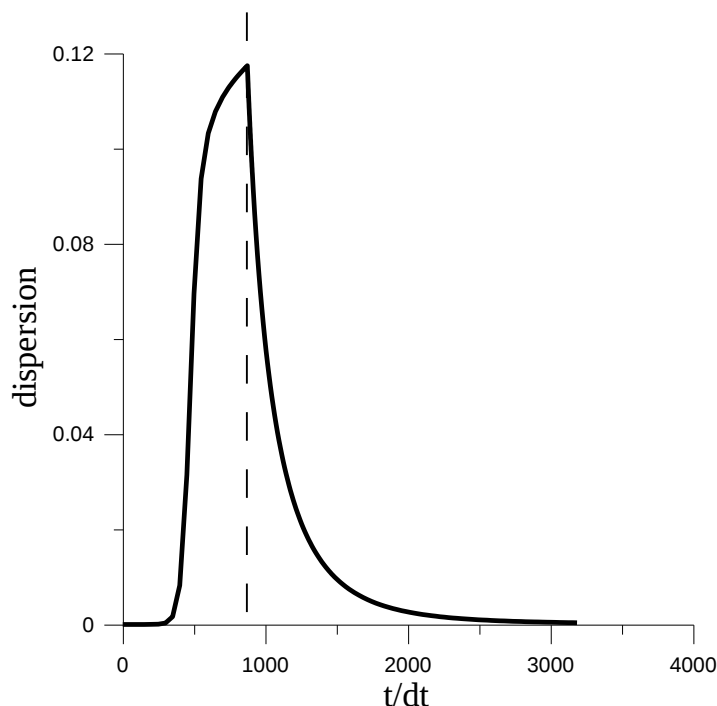


Рис. 12. Гомогенізація сплаву при $C_0 = 0.5$, $A_n = 0.25$, $M = 0$: залежність дисперсії від часу, права частина графіку (після пунктирної лінії) – момент миттєвого підвищення температури стрибкоподібного переходу до гомогенізації.

Fig. 12. Homogenization of the alloy at $C_0 = 0.5$, $A_n = 0.25$, $M = 0$: the time dependence of the dispersion, the right side of the graph (after the dotted line) – the moment of abrupt temperature increase and abrupt switching to homogenization.

При обробці чисельного експерименту ми намагались апроксимувати асимптотичну стадію гомогенізації (див. рис. 12) релаксаційним рівнянням (8):

$$\langle (\Delta C)^2 \rangle = \left(\langle (\Delta C)^2 \rangle_0 - \langle (\Delta C)^2 \rangle_{\min} \right) e^{-\frac{t-t^*}{\tau}} + \langle (\Delta C)^2 \rangle_{\min}, \quad (8)$$

тобто

$$\ln \frac{\left(\langle (\Delta C)^2 \rangle - \langle (\Delta C)^2 \rangle_{\min} \right)}{\left(\langle (\Delta C)^2 \rangle_0 - \langle (\Delta C)^2 \rangle_{\min} \right)} = -\frac{1}{\tau} (t - t^*), \quad (9)$$

де t^* – момент часу переключення від режиму розпаду до режиму гомогенізації,
 $\langle (\Delta C)^2 \rangle_{min}$ – дисперсія після виходу на стаціонар при заданому шумі.

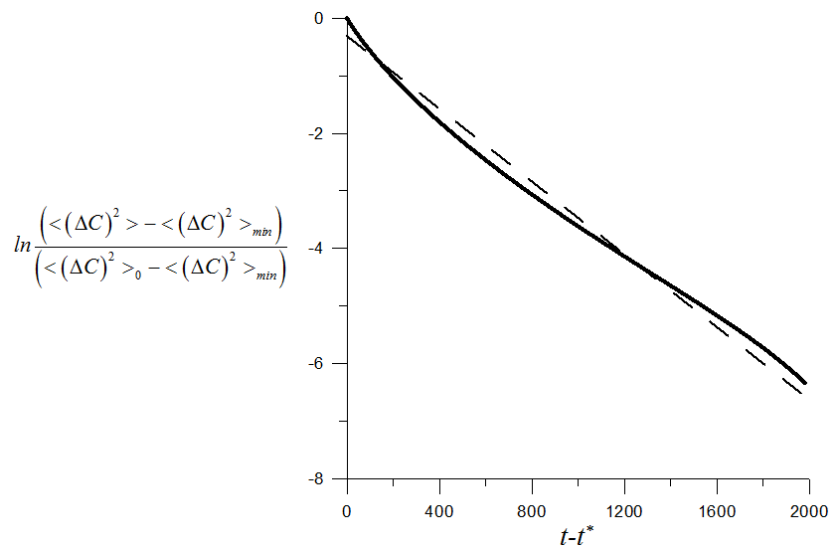


Рис. 13. Приклад часової залежності дисперсії в логарифмічному масштабі при:
 $C_0 = 0.5, A_n = 0.25, M = 0$.

Fig. 13. An example of the time dependence of the dispersion on a logarithmic scale
 with: $C_0 = 0.5, A_n = 0.25, M = 0$.

Отже, як і було передбачено, відбувається експоненційне спадання дисперсії до нуля. Ця залежність виявляється майже прямою (див. Рис. 13) і визначення характерного часу дифузійної гомогенізації можна оцінити як величину обернену до нахилу відповідної прямої.

5. Висновки

Продемонстрована можливість коректного опису розпаду та гомогенізації бінарних сплавів з допомогою нещодавно створеного методу SKMF. А саме:

1. При спінодальному розпаді симетричного сплаву чітко виділяється часовий інтервал, при якому характерна довжина неоднорідності залишається майже сталою («каркас»), а дисперсія наростає за експоненційним законом. Аналогічний висновок можна зробити і для асиметричного сплаву.

2. Розпад сплаву в метастабільній області характеризується затримкою утворення другого піку розчину, що свідчить про наявність інкубаційного періоду зародкоутворення.

3. Підтверджено існування розмірного ефекту, а саме, помітне пониження куполу розпаду при зменшенні розмірів системи.

4. Запропонована проста схема одночасного спостереження розпаду та гомогенізації на різних стадіях процесу за рахунок стрибкоподібного підвищення температури, яке перетворює сплав, що розпадається у сплав, що гомогенізується.

5. Зменшення дисперсії при гомогенізації підкоряється експоненційному закону.

Таким чином, запропонований нещодавно метод СКМФ може бути корисним не лише для наукових досліджень, але і для приведення практичних та лабораторних робіт з комп'ютерного моделювання матеріалів.

Список використаної літератури:

1. Slezov V. V., Sagalovich V. V. Diffusive decomposition of solid solutions / V. V. Slezov, V. V. Sagalovich // Soviet Physics Uspekhi. – 1987. – Vol. 30(1). – P. 23.
2. Slezov V. V. Kinetics of first order phase transitions / V. V. Slezov. – New Jersey: John Wiley & Sons, 2009. – 429 p.
3. Avila-Davila E. O., Lopez-Hirata V. M., Saucedo-Muñoz M. L. Application of Phase-Field Method to the Analysis of Phase Decomposition of Alloys / E. O. Avila-Davila, V. M. Lopez-Hirata, M. L. Saucedo-Muñoz // Modeling and Simulation in Engineering Sciences. – 2016. InTech.
4. Jablonski P. D., Hawk J. A. Homogenizing advanced alloys: thermodynamic and kinetic simulations followed by experimental results / P. D. Jablonski, J. A. Hawk // Journal of Materials Engineering and Performance. – 2017. – Vol. 26(1). – P. 4-13.
5. Gusak A. M., Zhusov V. V., Mokrov A. P. Mathematical simulation of the initial stage of prediffusion homogenization in sintering of a powder mixture / A. M. Gusak, V. V. Zhusov, A. P. Mokrov // Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 1989. – Vol. 28(8). – P. 623-626.
6. Gusak A. M., Lucenko G. V. Interdiffusion and solid state reactions in powder mixtures – one more model / A. M. Gusak, G. V. Lucenko // Acta materialia. – 1998 – Vol. 46(10). – P. 3343-3353.
7. Erdélyi Z., Pasichnyy M., Bezpalcuk V., Tomán J., Gajdics B., Gusak A. Stochastic kinetic mean field model / Z. Erdélyi, M. Pasichnyy, V. Bezpalcuk, J. Tomán, B. Gajdics, A. Gusak // Computer Physics Communications. – 2016. – Vol. 204. – P. 31.
8. A. I. Rusanov. Phasengleichgewichte und Grenzflächenerscheinungen / Rusanov A. I. – Berlin: AkademieVerlag, 1978.
10. Schmelzer J., Schweitzer F., Phys. Chem. (Leipzig). – 1985. – Vol. 266. – P. 943; 1989. – Vol. 270. – P. 5; 1990. – Vol. 271. – P. 565.
11. Schmelzer J. W., Abyzov A. S. Comments on the thermodynamic analysis of nucleation in confined space / J. W. Schmelzer, A. S. Abyzov // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2014. – Vol. 384. – P. 2-7.
12. Shirinyan A. S., Gusak A. M. Phase diagrams of decomposing nanoalloys / A. S. Shirinyan, A. M. Gusak // Philosophical Magazine. – 2004. – Vol. 84(6). – P. 579-593.
13. Gusak A. M., Kovalchuk A. O., Straumal B. B. Interrelation of depletion and segregation in decomposition of nanoparticles / A. M. Gusak, A. O. Kovalchuk, B. B. Straumal // Philosophical Magazine. – 2013. – Vol. 93(14). – P. 1677-1689.
14. Martin G. Atomic mobility in Cahn's diffusion model / G. Martin // Physical Review B. – 1990. – Vol. 41 (4). – P. 2279.
15. Erdélyi Z., Beke D. L., Nemes P., Langer G. A. On the range of validity of the continuum approach for nonlinear diffusional mixing of multilayers / Z. Erdélyi, D. L. Beke, P. Nemes, G. A. Langer // Philosophical Magazine A. – 1999. – Vol. 79(8). – P. 1757-1768.
16. Erdélyi Z., Szabó I. A., Beke D. L. Interface sharpening instead of broadening by diffusion in ideal binary alloys / Z. Erdélyi, I. A. Szabó, D. L. Beke // Physical review letters. – 2002. – Vol. 89(16). – P. 165901.
17. Csik A., Langer G. A., Beke D. L., Erdélyi Z., Menyhard M., Sulyok A. Interdiffusion in amorphous Si/Ge multilayers by Auger depth profiling technique / A. Csik, G. A. Langer, D. L. Beke, Z. Erdélyi, M. Menyhard, A. Sulyok // Journal of Applied Physics. – 2001. – Vol. 89(1). – P. 804-806.

18. Erdélyi Z., Katona G. L., Beke D. L. Nonparabolic nanoscale shift of phase boundaries in binary systems with restricted solubility / Z. Erdélyi, G. L. Katona, D. L. Beke // *Physical Review B*. – 2004. – Vol. 69(11). – P. 113407.
19. Beke D. L., Erdélyi Z. Resolution of the diffusional paradox predicting infinitely fast kinetics on the nanoscale / D. L. Beke, Z. Erdélyi // *Physical Review B*. – 2006. – Vol. 73(3). – P.035426.
20. Erdélyi Z., Beke D. L., Taranovskyy A. Dissolution and off-stoichiometric formation of compound layers in solid state reactions / Z. Erdélyi, D. L. Beke, A. Taranovskyy // *Applied Physics Letters*. – 2008. – Vol. 92(13). – P. 133110.
21. Storozhuk N. V., Sopiga K. V., Gusak A. M. Mean-field and quasi-phase-field models of nucleation and phase competition in reactive diffusion / N. V. Storozhuk, K. V. Sopiga, A. M. Gusak // *Philosophical Magazine*. – 2013. – Vol. 93(16). – P. 1999-2012.
22. Stochastic Kinetic Mean-Field. Електронний ресурс: <http://skmf.eu/>
23. Bezpalchuk V. M., Kozubski R., Gusak A. M. Simulation of the tracer diffusion, bulk ordering, and surface reordering in fcc structures by kinetic mean-field method / V. M. Bezpalchuk, R. Kozubski, A. M. Gusak // *Prog. Phys. Met.* – 2017. – Vol. 18(3). – P. 205.
24. Bezpalchuk V., Kozubski R., Pasichnyy M., Gusak A. Tracer Diffusion and Ordering in FCC Structures-Stochastic Kinetic Mean-Field Method vs. Kinetic Monte Carlo / V. Bezpalchuk, R. Kozubski, M. Pasichnyy, A. Gusak // *Defect and Diffusion Forum*. – 2018. – Vol. 383. – P. 59-65.
25. Безпальчук В. М., Пасічний М. О., Гусак А. М. Застосування стохастичного кінетичного середньопольового (SKMF) методу до впорядкування атомів заміщення в макро-та нанорозмірних ГЦК-ґратницях / В. М. Безпальчук, М. О. Пасічний, А. М. Гусак // *Металлофізика и новейшие технологии*. — 2016. — Т. 38(9). — С. 1135-1144.
26. Безпальчук В. М., Русенко Д. С., Гусак А. М. Вплив проміжного нанопрошарку на кінетику фазоутворення та впорядкування в тонких плівках — моделювання середньопольовою кінетичною методою / В. М. Безпальчук, Д. С. Русенко, А. М. Гусак // *Металлофізика и новейшие технологии*. — 2017. — Т. 39(7). — С. 865-879.
27. Gusak Andriy, Zaporozhets Tetiana. Martin's Kinetic Mean-Field Model Revisited – Frequency Noise Approach versus Monte Carlo / A. Gusak, T. Zaporozhets // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* – 2018. – Vol. 40 (11). – P. 1415-1435.

References:

1. Slezov V. V., Sagalovich V. V. (1987). Diffusive decomposition of solid solutions. *Soviet Physics Uspekhi*, 30(1), 23.
2. Slezov V. V. (2009). *Kinetics of first order phase transitions*. New Jersey: John Wiley & Sons.
3. Avila-Davila E. O., Lopez-Hirata V. M., Saucedo-Muñoz M. L. (2016). Application of Phase-Field Method to the Analysis of Phase Decomposition of Alloys. *Modeling and Simulation in Engineering Sciences*. InTech.
4. Jablonski P. D., Hawk J. A. (2017). Homogenizing advanced alloys: thermodynamic and kinetic simulations followed by experimental results. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 26(1), 4-13.
5. Gusak A. M., Zhusov V. V., Mokrov A. P. (1989). Mathematical simulation of the initial stage of prediffusion homogenization in sintering of a powder mixture. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 28(8), 623-626.

6. Gusak A. M., Lucenko G. V. (1998). Interdiffusion and solid state reactions in powder mixtures – one more model. *Acta materialia*, 46(10), 3343.
7. Erdélyi Z., Pasichnyy M., Bezpalchuk V., Tomán J., Gajdics B., Gusak A. (2016). Stochastic kinetic mean field model. *Computer Physics Communications*, 204, 31.
8. A. I. Rusanov. (1978). *Phasengleichgewichte und Grenzflächenerscheinungen*. Berlin: AkademieVerlag.
9. Schmelzer J., Schweitzer F. *Phys. Chem. (Leipzig)*. (1985) 266, 943; (1989) 270, 5; (1990) 271, 565.
10. Schmelzer J. W., Abyzov A. S. (2014). Comments on the thermodynamic analysis of nucleation in confined space. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 384, 2.
11. Shirinyan A. S., Gusak A. M. (2004). Phase diagrams of decomposing nanoalloys. *Philosophical Magazine*, 84(6), 579.
12. Gusak A. M., Kovalchuk A. O., Straumal B. B. (2013). Interrelation of depletion and segregation in decomposition of nanoparticles. *Philosophical Magazine*. 93(14), 1677-1689.
13. Martin G. (1990). Atomic mobility in Cahn's diffusion model. *Physical Review B*. 41 (4), 2279.
14. Erdélyi Z., Beke D. L., Nemes P., Langer G. A. (1999). On the range of validity of the continuum approach for nonlinear diffusional mixing of multilayers. *Philosophical Magazine A*, 79(8), 1757.
15. Erdélyi Z., Szabó I. A., Beke D. L. (2002). Interface sharpening instead of broadening by diffusion in ideal binary alloys. *Physical review letters*, 89(16), 165901.
16. Csik A., Langer G. A., Beke D. L., Erdélyi Z., Menyhard M., Sulyok A. (2001). Interdiffusion in amorphous Si/Ge multilayers by Auger depth profiling technique. *Journal of Applied Physics*, 89(1), 804.
17. Erdélyi Z., Katona G. L., Beke D. L. (2004). Nonparabolic nanoscale shift of phase boundaries in binary systems with restricted solubility. *Physical Review B*, 69(11), 113407.
18. Beke D. L., Erdélyi Z. (2006). Resolution of the diffusional paradox predicting infinitely fast kinetics on the nanoscale, *Physical Review B*, 73(3), 035426.
19. Erdélyi Z., Beke D. L., Taranovskyy A. (2008). Dissolution and off-stoichiometric formation of compound layers in solid state reactions. *Applied Physics Letters*, 92(13), 133110.
20. Storozhuk N. V., Sopiga K. V., Gusak A. M. (2013). Mean-field and quasi-phase-field models of nucleation and phase competition in reactive diffusion. *Philosophical Magazine*, 93(16), 1999.
21. Stochastic Kinetic Mean-Field. Electronic resource: <http://skmf.eu/>
22. Bezpalchuk V. M., Kozubski R., Gusak A. M. (2017). Simulation of the tracer diffusion, bulk ordering, and surface reordering in fcc structures by kinetic mean-field method. *Prog. Phys. Met.*, 18(3), 205.
23. Bezpalchuk V., Kozubski R., Pasichnyy M., Gusak A. (2018). Tracer Diffusion and Ordering in FCC Structures-Stochastic Kinetic Mean-Field Method vs. Kinetic Monte Carlo. *Defect and Diffusion Forum*, 383, 59.
24. Bezpalchuk V., Pasichnyy M., Gusak A. (2016). Application of a Stochastic Kinetic Mean Field (SKMF) Method to Ordering Substitutional Atoms in Macro- and Nanosize F.C.C. Lattices. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol. (Physics of Metals and Advanced Technologies)*, 38(9), 1135.
25. Bezpalchuk V., Rusenko D., Gusak A. (2017). Influence of the Intermediate Nanointerlayer on a Kinetics of Phase Formation and Ordering in Thin Films – Mean-

- Field Kinetic Simulation. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol. (Physics of Metals and Advanced Technologies)*, 39(7), 865.
26. Gusak Andriy, Zaporozhets Tetiana. (2018). Martin's Kinetic Mean-Field Model Revisited – Frequency Noise Approach versus Monte Carlo / A. Gusak, T. Zaporozhets // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol. (Physics of Metals and Advanced Technologies)*, 40 (11), 1415.

O. M. Melnichenko

Master of Physics,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine

N. V. Storozhuk

Candidate of physical and mathematical sciences,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
nadushenka@ukr.net

T.V. Zaporozhets

Doctor of physics and mathematics, professor,
Head of the teaching and methodical department, The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine
zaptet@ukr.net

A. M. Gusak

Doctor of physical and mathematical sciences, professor,
Honored Worker of Science and Technology of Ukraine
Leading Researcher, Laboratory of Mathematical Physics, Department of Physics of Educational-Scientific Institute of Informational and Educational Technologies,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
amgusak@ukr.net

**MODELING OF THE KINETICS OF THE ALLOYS DECOMPOSITION AND
HOMOGENIZATION BY THE MEAN- FIELD METHOD**

Summary. *The recently developed stochastic kinetic method of the mean-field (stochastic modification of the well-known KMF method) is applied:*

- *to simulate all stages of decomposition,*
- *to study the dependence of the decomposition kinetics on the asymmetry of interactions and diffusion,*
- *to study the size effects in the decomposition of nanoparticles,*
- *to model the late stages of alloy homogenization.*

The possibility of reasonable description of the decomposition and homogenization in binary alloys by the SKMF method has been demonstrated. Namely:

1. Kinetics of spinodal decomposition of the symmetric and asymmetric alloys is studied in details: the time interval is clearly distinguished, during which the characteristic length of the heterogeneity is almost constant (structural "framework"), and the dispersion increases according to the exponential law.

2. Decomposition of the metastable alloy is characterized by a delay of the second peak formation. It corresponds to the incubation period of nucleation.

3. The existence of the size effect was confirmed. Namely, the decomposition cupola becomes lower and narrower with a decrease the system size.

4. *Simple scheme for the simultaneous observation of decomposition and homogenization at the different stages of the process was suggested. This is provided by an abrupt increase of temperature, which turns the decomposing alloy into a homogenizing alloy.*

5. *Dispersion at the late stage of homogenization decreases exponentially with time.*

Thus, the SKMF method is useful not only for research, but, as well, can be used at practical and laboratory works in the course of computational materials science.

Keywords: diffusion, solid solution, decomposition, homogenization, stochastic kinetic mean-field method.

Одержано редакцією 27.09.2018

Прийнято до друку 29.12.2018

Зміст

<i>В. М. Пасічна, А. М. Гусак</i> Моделювання концентраційної та температурної залежності інкубаційного часу при розпаді твердого розчину методом Монте-Карло.....	3
<i>О. Р. Гохман, М. С. Кондра, Т. С. Совкова</i> Дослідження методом кластерної динаміки впливу зміни температури на нейтронну крихкість α -заліза.....	12
<i>Л. І. Колісник, С. В. Корнієнко</i> Моделювання росту пор при реакційній дифузії у бінарній системі.....	21
<i>Т. Д. Внукова, Ю. А. Вронская, Н. В. Зайцева, С. М. Захаров, Ю. А. Ляшенко, И. О. Шматко</i> Вплив легування залізом сплавів нікель – молібден на параметри їх окислення	29
<i>Н.В. Зайцева, А.К. Кузняк, Ю.А. Ляшенко, И.О. Шматко, О.А. Шматко</i> Вплив часткової заміни вольфраму молібденом на процес окислення сплавів нікель-хром-вольфрам	38
<i>В. В. Морозович, Я. Д. Король, Ю. О. Ляшенко</i> Структурний стан гальваноосаджених прошарків міді.....	50
<i>Д.М. Фенич, М.О. Пасічний, А.М. Гусак</i> Зародкоутворення у метастабільному твердому розчині – порівняння Стохастичного кінетичного середньопольового методу з Класичною теорією нуклеації.....	60
<i>С. І. Дерев'янюк, Ю. О. Ляшенко</i> Мезоскопічна модель дифузійної взаємодії та росту фаз в системі Cu-Sn	68
<i>О. Д. Кічмаренко, Є.В. Платонова</i> Наближений метод побудови множини досяжності керованої системи	78
<i>С. Т. Акопян, Ю.С. Кудрич</i> Поточкові оцінки слабких розв'язків квазілінійних еліптичних рівнянь дивергентного виду з нестандартними умовами зросту та молодшими членами	88
<i>В.В. Атамась, В.С. Денисенко, В.О. Денисенко</i> Якісний аналіз нелінійної дифузійної моделі продажу товару з використанням реклами.....	99
<i>А. В. Воронцова, К. О. Буряченко</i> Розв'язність крайових задач для квазілінійних рівнянь другого порядку з параметром в правій частині поля	113
<i>О. М. Мельниченко, Н. В. Сторожук, Т. В. Запорожець, А. М. Гусак</i> Моделювання кінетики розпаду та гомогенізації сплавів методом середнього поля	120

Content

<i>V. M. Pasichna, A. M. Gusak</i> Modeling of concentration and temperature dependencies of incubation time at decomposition of solid solution by Monte Carlo method	3
<i>O. R. Gokhman, M. S. Kondria, T. S. Sovkova</i> Cluster dynamics study of effect on the temperature change on the neutron embrittlement of α -iron.....	12
<i>L. I. Kolisnyk, S. V. Kornienko</i> Modeling of void formation during the process of reaction diffusion in a binary system.....	21
<i>T. D. Vnukova, Ju. A. Vronskaja, N. V. Zaytseva, S. M. Zakharov, Yu. O. Lyashenko, I. O. Shmatko</i> Influence of a doping by iron of nickel - molybdenum alloys on parametres of their oxidizing.....	29
<i>N. V. Zajtseva, A. K. Kuzniak, Yu. O. Lyashenko, I. O. Shmatko, O. A. Shmatko</i> Influence of partial replacement of tungsten by molybdenum on process of oxidation of alloys nickel-chrome-tungsten.....	38
<i>V. V. Morozovych, Ya. D. Korol, Yu. O. Lyashenko</i> Structural state of electrodeposited copper layers.....	50
<i>D. M. Fenech, M. O. Pasichnyy, A. M. Gusak</i> Nucleation in metastable solid solution – Stochastic Kinetic Mean Field approach versus classical nucleation theory	60
<i>S. I. Derevianko, Yu. O. Lyashenko</i> Mesoscopic model of diffusion interaction and phase growth in Cu-Sn system	68
<i>O. D. Kichmarenko, Ye.V. Platonova</i> Approximate method of constraction of the set of the reach of a controlled system	78
<i>S. T. Akopian, Yu. S. Kudrych</i> Poitwise estimates of weak solutions to quasilinear elliptic equations of a divergence type with nonstandard growth conditions and lower terms	88
<i>V.V. Atamas', V.S. Denysenko, V.O. Denysenko</i> Qualitative analysis of the nonlinear advertising diffusion model	99
<i>A. Vorontsova, K. Buryachenko</i> Solvability of the boundary problems for the quasilinear second order equations with parameter in the right-hand side	113
<i>O. M. Melnichenko, N. V. Storozhuk, T.V. Zaporozhets, A. M. Gusak</i> Modeling of the kinetics of the alloys decomposition and homogenization by the mean- field method	120

**ВІСНИК
ЧЕРКАСЬКОГО
УНІВЕРСИТЕТУ**

Серія фізико-математичні науки
№1. 2018

Відповідальний за випуск:
Ляшенко Ю.О.

Відповідальний секретар:
Сторожук Н.В.

Підписано до друку 25.12.2018 Формат 84x108/16.
Ум. друк. арк. 15,0. Тираж 300 пр.

Видавець і виготівник видавничий відділ
Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького
Адреса: 18000, Черкаси, бул. Шевченка, 81, кімн. 117,
Тел.(0472) 37-13-16, факс (0472) 37-22-33,
e-mail: vydav@cdu.edu.ua, <http://www.cdu.edu.ua>
Свідоцтво про внесення до державного реєстру
суб'єктів видавничої справи ДК №3427 від 17.03.2009 р