

ORCID: 0000-0002-0716-3385

Г. В. Баришніков

Кандидат хімічних наук, доцент,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
Черкаси, Україна, glebchem@rambler.ru

ORCID: 0000-0001-7669-1424

О. О. Панченко

Магістр, аспірант, лаборант,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
Черкаси, Україна, panchenko9b@gmail.com

ORCID: 0000-0001-9318-1661

Т. В. Запорожець

Доктор фіз.-мат. наук, професор, професор кафедри фізики,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
Черкаси, Україна, zaptet@ukr.net

УДК 544.163.3

PACS 82.50.–m, 03.65.–w, 03.67.–a

**75-РІЧЧЯ ВІД ДНЯ НАРОДЖЕННЯ
50 РОКІВ НАУКОВОЇ ДІЯЛЬНОСТІ**



У статті висвітлені основні напрямки наукової та педагогічної діяльності кандидата хімічних наук, доцента кафедри хімії та наноматеріалознавства Валентини Олександрівни Мінаєвої. Стаття відображає вагомі досягнення вченої в галузі молекулярної спектроскопії та фотоніки наноматеріалів з використанням частоти ТГц. Роботи доцента Мінаєвої В. О. добре відомі у світі, опубліковані у провідних міжнародних наукових журналах і доволі широко цитуються у світовій науковій літературі. На сьогоднішній день за даними всесвітньої агенції «Scopus» Мінаєва В. О. має рейтинг Хірша $h = 18$.

Ключові слова: аналітична хімія, УФ, ІЧ та ЯМР спектроскопія, хімія напівпровідників, метод самоузгодженого поля та конфігураційної взаємодії, теорія функціоналу густини.

31 липня 2020 року Черкаський національний університет відсвяткував ювілей доцента кафедри хімії та наноматеріалознавства, кандидата хімічних наук Валентини Олександрівни Мінаєвої. Більше тридцяти років своєї науково-педагогічної діяльності Валентина Олександрівна присвятила підготовці висококваліфікованих фізико-хіміків і хіміків-аналітиків, які працюють у школах, наукових та науково-виробничих лабораторіях Черкащини, а також по всій Україні і далеко за її межами. Значний внесок доцент Мінаєва зробила в справі становлення Черкаської школи хімічної фізики і спектроскопії, про що свідчать її наукові публікації – майже пів сотні статей в зареєстрованих журналах, 3 наукові монографії, 15 підручників та близько тисячі цитувань по Скопусу.

В. О. Мінаєва закінчила Томський державний університет у 1967 році та аспірантуру в 1972 році за спеціальністю хімія напівпровідників. Захистила кандидатську дисертацію в тому ж 1972 році за спеціальністю фізична хімія. Одержала важливі результати по дослідженню фізико-хімічних явищ на поверхні арсеніду галію, які було впроваджено в виробництво напівпровідникових пристроїв. У 1974 році, після роботи в Інституті хімії нафти Сибірського Відділення АН СРСР молодшим науковим співробітником, перейшла на посаду старшого викладача, а потім доцента в Карагандинському державному університеті (КарДУ, Казахстан), де працювала впродовж 15 років на кафедрі аналітичної хімії. У 1989 році переїхала в Україну, де у Павлограді і Києві мешкали її батьки та всі чоловікові родичі. З того часу, понад 30 років працює в Черкаському національному університеті імені Богдана Хмельницького.

У Карагандинському державному університеті Валентина Олександрівна довгий час займалась електро-хімією халькогенідів, корозією металів, геохімічними дослідженнями. У Черкаському національному університеті розвинула свої методичні напрацювання в викладанні аналітичної хімії, видала 15 посібників і підручників за різними розділами хімії та спецкурсами, зокрема щодо застосування квантової хімії в аналізі. Доцент Мінаєва В. О. першою в Україні почала використовувати методи самоузгодженого поля й конфігураційної взаємодії для задач аналітичної хімії при розрахунках ультрафіолетових (УФ) та інфрачервоних (ІЧ) спектрів комплексів іонів металів, стероїдних гормонів, барвників і люмінофорів для молекулярної електроніки.

Основними здобутками вченої-ювілярки є аналіз видимих й ультрафіолетових спектрів комплексів іридію, рутенію, роданідів, ксантенів і величезного класу гетеро-циркуленів. Квантові розрахунки В. О. Мінаєвої на основі теорії функціоналу густини (ТФГ) для силових полів стероїдних гормонів та їх ІЧ спектрів стали візитною карткою Черкаського національного при використанні коливальної спектроскопії для аналізу зв'язку гормонів з рецепторами [1–8]. У співпраці з вченими інших країн впроваджено тера-герцову техніку вимірювання низько-частотних спектрів стероїдних гормонів і комбінаційного розсіювання світла. Інтерес до цієї техніки в останні роки зростає в аналізі гормонів при лікуванні ряду хвороб [6–8].

Результати дослідження структури та ІЧ спектрів нових гетероциклів на основі тетраокса [8] циркуленів [9–17] узагальнені Валентиною Олександрівною в нещодавній монографії [13], яка є першим фундаментальним обґрунтуванням для нового напрямку в органічній хімії функціональних матеріалів для молекулярної електроніки.

Під час численних наукових стажувань у Швеції (в Університеті Лінчепінгу й у Королівському технологічному інституті Стокгольму) Валентина Олександрівна проводила дослідження органічних напівпровідників, допованих комплексами Цинку та тривалентного Іридію, які використовуються в органічних світловипромінюючих діодах. Ці роботи постійно і широко цитуються в світовій літературі.

Валентина Олександрівна є автором 144 наукових статей, зафіксованих в міжнародних бібліографічних базах даних і має індекс Хірша $h=18$ за даними бази Скопус (всього 927 цитувань). За даними Гугл Сколар має $h=22$ (1293 цитувань). Бібліометрика української науки помістила Валентину Олександрівну Мінаєву на 15 місце серед всіх учених Академії Наук і університетів МОН України з галузі нанотехнології. Її роботи по ІЧ спектрам стероїдних гормонів і гетеро-циркуленів залишаються основними світовими досягненнями в цих галузях.

Ювілярка завжди вимоглива до себе й до студентів. При тому ж доброзичлива, багато допомагає молодим викладачам. За її методичними розробками навчалося не одне покоління учителів, дипломників і аспірантів. Її учні нині працюють в університетах США, Швеції та Італії. Редакція вісника Черкаського університету: серія фізико-математичні науки вітає Валентину Олександрівну Мінаєву зі славним ювілеєм і бажає їй нових творчих здобутків.

Список використаної літератури:

1. Cherkasova O. P., Nazarov M. M., Sapozhnikov D. A., Man'kova A. A., Fedulova E. V., Volodin V. A., Minaeva V. A., Minaev B. F., Baryshnikov G. V. Vibrational spectra of corticosteroid hormones in the terahertz range / O. P. Cherkasova, M. M. Nazarov, D. A. Sapozhnikov, A. A. Man'kova, E. V. Fedulova, V. A. Volodin, V. A. Minaeva, B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov // *Laser Applications in Life Sciences*. – 2010. – P. 73760.
2. Minaev B. F., Minaeva V. A. Study of IR spectrum of the 17β -estradiol using quantum-chemical density functional theory / B. F. Minaev, V. A. Minaeva // *Biopolymers & Cell*. – 2006. – Vol. 22, № 5. – P. 363–374.
3. Minaeva V. A., Minaev B. F., Kapinus S. S. Study of IR spectrum of the testosterone and ethyniltosterone by quantum-chemical density functional theory / V. A. Minaeva, B. F. Minaev, S. S. Kapinus // *Biopolymers and cell*. – 2010. – Vol. 26, № 1. – P. 62–71.
4. Minaev B. F., Minaeva V. A. Ab Initio Study of the Phosphorescence of Nitrite Ions / B. F. Minaev, V. A. Minaeva // *Journal of Fluorescence*. – 1999. – Vol. 9, № 3. – P. 221–232.
5. Minaeva V. A., Minaev B. F., Hovorun D. N. Vibrational spectra of the steroid hormones, estradiol and estriol, calculated by density functional theory. The role of low-frequency vibrations / V. A. Minaeva, B. F. Minaev, D. N. Hovorun // *Ukr. Biokhim. Zh.* – 2008. – Vol. 80, № 4. – P. 82–95.
6. Minaeva V. A., Minaev B. F., Baryshnikov G. V., Surovtsev N. V., Cherkasova O. P., Tkachenko L. I., Karaush N. N., Stromylo E. V. Temperature effects in low-frequency Raman spectra of corticosteroid hormones / V. A. Minaeva, B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov, N. V. Surovtsev, O. P. Cherkasova, L. I. Tkachenko, N. N. Karaush, E. V. Stromylo // *Optics and Spectroscopy*. – 2015. – Vol. 118, № 2. – P. 214–223.
7. Minaeva V. A., Cherkasova O. P., Minaev B. F., Baryshnikov G. V., Khmara A. V. Features of terahertz adsorption and Raman scattering of mineralocorticoid hormones / V. A. Minaeva, O. P. Cherkasova, B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov, A. V. Khmara // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2015. – Vol. 79, № 9. – P. 1196–1201.
8. Milekhin I. A., Cherkasova O. P., Milekhin A. G., Kuznetsov S. A., Rodyakina E. E., Minaeva V. A. Surface-enhanced infrared spectroscopy for cortisol analysis / I. A. Milekhin, O. P. Cherkasova, A. G. Milekhin, S. A. Kuznetsov, E. E. Rodyakina, V. A. Minaeva, A. V. Latyshev // *Proceedings – International Conference Laser Optics*. – 2018.
9. Minaeva V. A., Minaev B. F., Baryshnikov G. V., Romeyko O. M., Pittelkow M. The FTIR spectra of substituted tetraoxa [8] circulenes and their assignments based on DFT calculations / V. A. Minaeva, B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov, O. M. Romeyko, M. Pittelkow // *Vibrational Spectroscopy*. – 2013. – Vol. 65. – P. 147–158.

10. Minaev B. F., Minaeva V. A., Baryshnikov G. V., Girtu M. A., Agren H. Theoretical study of vibration spectra of sensitizing dyes for photoelectrical converters based on ruthenium (II) and iridium (III) complexes / B. F. Minaev, V. A. Minaeva, G. V. Baryshnikov, M. A. Girtu, H. Agren // *Russian journal of applied chemistry*. – 2009. – Vol. 82, № 7. – P. 1211–1221.

11. Minaev B. F., Minaeva V. A. Spin-dependent binding of dioxygen to heme and charge-transfer mechanism of spin-orbit coupling enhancement / B. F. Minaev, V. A. Minaeva // *Ukrainica Bioorganica Acta*. – 2008. – Vol. 6, № 2. – P. 56–64.

12. Minaeva V. A., Minaev B. F., Baryshnikov G. V., Ågren H., Pittelkow M. Experimental and theoretical study of IR and Raman spectra of tetraoxa [8] circulenes / V. A. Minaeva, B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov, H. Ågren, M. Pittelkow // *Vibrational Spectroscopy*. – 2012. – Vol. 61. – P. 156–166.

13. Minaev B., Karaush-Karmazin N, Baryshnikov G., Minaeva V. Electronic structure and spectral properties of heterocirculenes. Monograph / B. Minaev, N. Karaush-Karmazin, G. Baryshnikov, V. Minaeva. – LAP Lambert Academiv Publishing, Mauritius, 2019. – 234 p.

14. Minaeva V. A., Minaev B. F., Baryshnikov G. V., Romeyko O. N., Pittelkow M. Raman spectra of tetraoxa[8]circulenes. p-dinaphthalenodiphenylenotetrafurane and its tetraalkyl derivatives (DFT study and experiment) / V. A. Minaeva, B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov, O. N. Romeyko, M. Pittelkow // *Journal of Applied Spectroscopy*. – 2012. – Vol. – 79, № 5. – P. 695–707.

15. Minaeva V., Karaush-Karmazin N., Baryshnikov G. A complete characterization of vibrational IR and Raman spectra of the highly-symmetrical octathia [8] circulene / V. Minaeva, N. Karaush-Karmazin, G. Baryshnikov // *Vibrational Spectroscopy*. – 2019. – Vol. 100. – P. 107–116.

16. Minaeva V. A., Karaush N. N., Minaev B. F., Baryshnikov G. V., Chen F., Tanaka T., Osuka A. Comparative study of the structural and spectral properties of tetraaza- and tetraoxaannelated tetracirculenes / V. A. Minaeva, N. N. Karaush, B. F. Minaev, G. V. Baryshnikov, F. Chen, T. Tanaka, A. Osuka // *Optics and Spectroscopy*. – 2017. – Vol. 122, № 4. – P. 523–540.

17. Karaush-Karmazin N, Baryshnikov G., Minaeva V. DFT and QAIM study of the novel d-block metal complexes with tetraoxa[8]circulene-based ligand / N. Karaush-Karmazin, G. Baryshnikov, V. Minaeva // *New Journal of Chemistry*. – 2015. – Vol. 39. – P. 7815–7821.

18. Baryshnikov G. V., Minaev B. F., Minaeva V. A. Quantum Chemical Study of the Structure and Optical Properties of Sensitized Dyes of an Indoline–Thiazolidine Series / G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, V. A. Minaeva // *Optics and Spectroscopy*. – 2010. – Vol. 108, № 1. – P. 16–22.

19. Slepets A. A., Minaeva V. A. A study of the role played by the Hartree-Fock orbital exchange in the formation of the energy of the first singlet charge-transfer excited state / A. A. Slepets, V. A. Minaeva // *Optics and Spectroscopy*. – 2014. – Vol. 116, № 3. – P. 431–437.

20. Gusev A. N., Kiskin M.A., Braga E. V., Chapran M., Wiosna-Salyga G., Baryshnikov G. V., Minaeva V. A., Minaev B. F., Ivaniuk K., Stakhira P. Ågren H., Linert W. Novel Zinc Complex with an Ethylenediamine Schiff Base for High-Luminance Blue Fluorescent OLED Applications / A. N. Gusev, M. A. Kiskin, E. V. Braga, M. Chapran, G. Wiosna-Salyga, G. V. Baryshnikov, V. A. Minaeva, B. F. Minaev, K. Ivaniuk, P. Stakhira, H. Ågren, W. Linert // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2019. – Vol. 123, № 18. – P. 11850–11859.

21. Minaeva V. A., Minaev B. F., Agren H. Theoretical study of the cyclometalated iridium (III) complexes used as chromophores for organic light-emitting diodes / V. Minaeva, B. Minaev, H. Ågren // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2009. – Vol. 113, № 4. – P. 726–735

References:

1. Cherkasova O. P., Nazarov M. M., Sapozhnikov D. A., Man'kova A. A., Fedulova E. V., Volodin V. A., Minaeva V. A., Minaev B. F., Baryshnikov G. V. (2010). Vibrational spectra of corticosteroid hormones in the terahertz range. *Laser Applications in Life Sciences*, 73760.

2. Minaev B. F., Minaeva V. A. (2006). Study of IR spectrum of the 17 β -estradiol using quantum-chemical density functional theory. *Biopolymers & Cell*, 22(5), 363–374.

3. Minaeva V. A., Minaev B. F., Kapinus S. S. (2010). Study of IR spectrum of the testosterone and ethyniltestosterone by quantum-chemical density functional theory. *Biopolymers and cell*, 26(1), 62–71.
4. Minaev B. F., Minaeva V. A. (1999). Ab Initio Study of the Phosphorescence of Nitrite Ions. *Journal of Fluorescence*, 9(3), 221–232.
5. Minaeva V. A., Minaev B. F., Hovorun D. N. (2008). Vibrational spectra of the steroid hormones, estradiol and estriol, calculated by density functional theory. The role of low-frequency vibrations. *Ukr. Biokhim. Zh.*, 80(4), 82–95.
6. Minaeva V. A., Minaev B. F., Baryshnikov G. V., Surovtsev N. V., Cherkasova O. P., Tkachenko L. I., Karaush N. N., Stromylo E. V. (2015). Temperature effects in low-frequency Raman spectra of corticosteroid hormones. *Optics and Spectroscopy*, 118(2), 214–223.
7. Minaeva V. A., Cherkasova O. P., Minaev B. F., Baryshnikov G. V., Khmara A. V. (2015). Features of terahertz adsorption and Raman scattering of mineralocorticoid hormones. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 79(9), 1196–1201.
8. Milekhin I. A., Cherkasova O. P., Milekhin A. G., Kuznetsov S. A., Rodyakina E. E., Minaeva V. A. (2018). Surface-enhanced infrared spectroscopy for cortisol analysis. *Proceedings – International Conference Laser Optics*.
9. Minaeva V. A., Minaev B. F., Baryshnikov G. V., Romeyko O. M., Pittelkow M. (2013). The FTIR spectra of substituted tetraoxa [8] circulenes and their assignments based on DFT calculations. *Vibrational Spectroscopy*, 65, 147–158.
10. Minaev B. F., Minaeva V. A., Baryshnikov G. V., Girtu M. A., Agren H. (2009). Theoretical study of vibration spectra of sensitizing dyes for photoelectrical converters based on ruthenium (II) and iridium (III) complexes, *Russian journal of applied chemistry*, 82(7), 1211–1221.
11. Minaev B. F., Minaeva V. A. (2008). Spin-dependent binding of dioxygen to heme and charge-transfer mechanism of spin-orbit coupling enhancement. *Ukrainica Bioorganica Acta*, 6(2), 56–64.
12. Minaeva V. A., Minaev B. F., Baryshnikov G. V., Ågren H., Pittelkow M. (2012). Experimental and theoretical study of IR and Raman spectra of tetraoxa [8] circulenes. *Vibrational Spectroscopy*, 61, 156–166.
13. Minaev B., Karaush-Karmazin N., Baryshnikov G., Minaeva V. (2019). Electronic structure and spectral properties of heterocirculenes. *Monograph. LAP Lambert Academic Publishing, Mauritius*.
14. Minaeva V. A., Minaev B. F., Baryshnikov G. V., Romeyko O. N., Pittelkow M. (2012). Raman spectra of tetraoxa[8]circulenes. p-dinaphthalenodiphenylenetetrauran and its tetraalkyl derivatives (DFT study and experiment). *Journal of Applied Spectroscopy*, 79(5), 695–707.
15. Minaeva V., Karaush-Karmazin N., Baryshnikov G. (2019). A complete characterization of vibrational IR and Raman spectra of the highly-symmetrical octathia [8] circulene. *Vibrational Spectroscopy*, 100, 107–116.
16. Minaeva V. A., Karaush N. N., Minaev B. F., Baryshnikov G. V., Chen F., Tanaka T., Osuka A. (2017). Comparative study of the structural and spectral properties of tetraaza- and tetraoxaannelated tetracirculenes. *Optics and Spectroscopy*, 122(4), 523–540.
17. Karaush-Karmazin N., Baryshnikov G., Minaeva V. (2015). DFT and QTAIM study of the novel d-block metal complexes with tetraoxa[8]circulene-based ligand. *New Journal of Chemistry*, 39, 7815–7821.
18. Baryshnikov G.V., Minaev B.F., Minaeva V.A. (2010). Quantum Chemical Study of the Structure and Optical Properties of Sensitized Dyes of an Indoline–Thiazolidine Series. *Optics and Spectroscopy*, 108(1), 16–22
19. Slepets A. A., Minaeva V. A. (2014). A study of the role played by the Hartree-Fock orbital exchange in the formation of the energy of the first singlet charge-transfer excited state. *Optics and Spectroscopy*, 116(3), 431–437.

20. Gusev A. N., Kiskin M.A., Braga E. V., Chapran M., Wiosna-Salyga G., Baryshnikov G. V., Minaeva V. A., Minaev B. F., Ivaniuk K., Stakhira P. Ågren H., Linert W. (2019). Novel Zinc Complex with an Ethylenediamine Schiff Base for High-Luminance Blue Fluorescent OLED Applications. *Journal of Physical Chemistry C*, 123(18), 11850–11859.

21. Minaeva V. A., Minaev B. F., Agren H. (2009). Theoretical study of the cyclometalated iridium (III) complexes used as chromophores for organic light-emitting diodes. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(4), 726–735.

G. V. Baryshnikov

Candidate of chemical sciences, assistant professor,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
glebchem@rambler.ru

O. O. Panchenko

Master, graduate student, laboratory assistant,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
panchenko9b@gmail.com

T.V. Zaporozhets

Doctor of physics and mathematics, professor,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
zaptet@ukr.net

**TO 75 YEARS FROM THE BIRTHDAY AND
55 YEARS OF SCIENTIFIC ACTIVITIES**

Summary. *The article covers the main periods of life, scientific and pedagogical activity of the candidate of chemical sciences, associate professor Valentina Olexandrivna Minaeva. The article reflects the significant achievements of the scientist in the field of spectroscopy. The materials of the article acquaint the reader with the directions of scientific interests of the scientist, which include analytical chemistry, research of UV and IR spectra of radiation.*

The works of Associate Professor V. O. Minaeva are well known in the world, published in leading international scientific journals and are widely cited in the world scientific literature. To date, according to the world agency "Scopus" Minaeva V. O. has a Hirsch rating $h = 22$.

Valentyna Oleksandrivna has devoted more than thirty years of her scientific and pedagogical activity to the training of highly qualified physico-chemists and chemists-analysts working in schools, scientific and research-production laboratories of Cherkasy region, as well as throughout Ukraine and far beyond. Associate Professor Minaeva made a significant contribution to the establishment of the Cherkasy School of Chemical Physics and Spectroscopy, as evidenced by her scientific publications - almost half a hundred articles in registered journals, 3 monographs, 15 textbooks and about a thousand citations on Scopus. The main achievements are the analysis of visible and ultraviolet (UV) spectra of complexes of iridium, ruthenium, rhodanides, xanthenes and a huge class of [8]circulenes. V. O. Minaeva based her quantum calculations on the theory of density functional (TFG) for the force fields of steroid hormones and their IR spectra became the hallmark of ChNU in the use of vibrational spectroscopy in the analysis of the connection of hormones with receptors. The introduction of terahertz techniques for measuring the low-frequency spectra of steroid hormones and Raman scattering in conjunction with scientists from other countries is an important new step in this regard.

Keywords: analytical chemistry, spectroscopy, electrochemistry, self-consistent field method, configuration interaction method.

Одержано редакцією 20.08.2020

Прийнято до друку 16.09.2020

ФІЗИКА МАТЕРІАЛІВ

ORCID: 0000-0002-2594-5559

А. М. Гусак

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

ORCID: 0000-0002-7052-6003

Я. І. Гур'єв

Студент IV курсу ННІ інформаційних та освітніх технологій,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
Черкаси, Україна, yaroslavhuriev@vu.cdu.edu.ua

ORCID: 0000-0002-7493-9761

Д. С. Герцрікен

Старший науковий співробітник.
Кандидат фізико-математичних наук.
Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова
НАН України, Київ, Україна, deciatinka@gmail.com

УДК 538.9

PACS 05.70.Ln, 62.20.Fe, 64.60.-i

DOI: 10.31651/2076-5851-2020-3-15

ВИКОРИСТАННЯ КОНЦЕПЦІЇ БАЛІСТИЧНИХ СТРИБКІВ ПРИ ВИРОЩУВАННІ НЕРІВНОВАЖНИХ АНІЗОТРОПНИХ СТРУКТУР ТА ІНТЕНСИВНІЙ ПЛАСТИЧНІЙ ДЕФОРМАЦІЇ

Розглядається застосування ідей Мартена про балістичні елементарні події (стрибки всередині кристалу чи виривання атомів із кристалу) до розпаду, до обмеженої розчинності і до вирощування сильно анізотропних структур у сильно нерівноважних системах під дією інтенсивних зовнішніх факторів. Зокрема, отримана замкнута система рівнянь для опису еволюції ансамбля анізотропних наноструктур типу паралелепіпедів при різній здатності до ерозії різних граней.

Ключові слова: нерівноважні системи, відкриті системи, фазові перетворення, кінетика, кристалізація, анізотропія, балістичні стрибки, ефективна температура

1. Вступ

Концепція балістичних стрибків (ballistic jumps) разом із концепцією «керованих систем» (driven systems) була вперше запропонована відомим французьким фізиком-матеріалознавцем Жоржем Мартеном та його співробітниками для теоретичного опису впливу опромінювання на дифузію та фазові перетворення у сплавах (у першу чергу, стінках ядерних реакторів та проектах першої стінки термоядерного реактора) [1-4]. Паралельно аналогічні підходи розроблялись В. Ваксом [5]. Згодом концепція балістичних стрибків і пов'язана з нею концепція ефективної температури були застосовані для опису фазових перетворень у сплавах

при перемелюванні та при інтенсивній пластичній деформації [6-8]. Основна ідея полягає в тому, що зовнішні впливи на систему примушують атоми здійснити стрибки і обмінятися місцями в вузлах кристалічної ґратки (найближчих, а може й далеких). Частота таких «балістичних» стрибків (як антитеза до «термічних» стрибків, пов'язаних із тепловими флуктуаціями при даній температурі) не залежить від температури, а залежить від інтенсивності зовнішньої дії (скажімо, від густини потоку опромінювання і енергії частинок). Ще в своїй першій роботі 1984 року Ж. Мартен показав, що наявність балістичних стрибків змінює фазову діаграму сплавів – наприклад, збільшує взаємну розчинність компонентів, і що це можна формально описати введенням ефективної температури, $T^{ef} = T \cdot (1 + \Delta)$, де відносна величина зсуву температури визначалась відношенням частот балістичних стрибків до термічних (точніше, відношенням балістичного коефіцієнта дифузії до термічного). Пояснимо цю ідею на найпростішому прикладі твердих розчинів із додатною енергією змішування. Такі сплави мають купол розпаду на діаграмі температура-концентрація, який є подвійним: зовнішній купол – бінодаль, поза яким сплави є абсолютно стабільними, і внутрішній купол – спінодаль, всередині якого тверді розчини є навпаки, абсолютно нестабільними. Спінодаль із термодинамічної точки зору визначається нулем другої похідної термодинамічного потенціалу Гіббса по концентрації, а з кінетичної – нулем коефіцієнта взаємної дифузії: під спінодаллю коефіцієнт взаємної дифузії є від'ємним (при цьому коефіцієнти дифузії мічених атомів, звичайно, залишаються додатними), що означає висхідну дифузію, яка збільшує амплітуду концентраційних флуктуацій, замість їх розсмоктування. Включення зовнішнього фактору у вигляді балістичних стрибків випадкового напрямку перетворює кінетичний критерій спінодалі на наступний (для спрощення тут нехтуємо нелокальною взаємодією і відповідною градієнтною енергією з теорії Кана-Хіліарда):

$$\left(X_A D_B^* + X_B D_A^* \right) \frac{X_A X_B}{kT} \frac{\partial^2 g}{\partial X_B^2} + D^{ballistic} = 0, \quad X_A + X_B = 1 \quad (1)$$

(X_A, X_B)- атомні частки компонентів сплаву, g – термодинамічний потенціал Гіббса на атом, D_A^*, D_B^* - коефіцієнти дифузії мічених атомів у твердому розчині. В рамках моделі регулярних розчинів термодинамічний множник $\frac{X_A X_B}{kT} \frac{\partial^2 g}{\partial X_B^2}$ виражається через енергію змішування:

$$\frac{X_A X_B}{kT} \frac{\partial^2 g}{\partial X_B^2} = 1 - (1 - X_B) X_B \frac{2ZE_{mix}}{kT} \quad (2)$$

Тоді з рівнянь (1, 2) слідує:

$$\frac{2ZE_{mix}}{kT} (X_B)^2 - \frac{2ZE_{mix}}{kT} X_B + \left(1 + \frac{D^{ballistic}}{D^*} \right) = 0, \quad (3)$$

де $D^* = X_A D_B^* + X_B D_A^*$ - комбінація коефіцієнтів мічених атомів.

Якщо наближено вважати відношення $\frac{D^{ballistic}}{D^*}$ незалежним від складу, то рівняння спінодалі у розчині приймає вигляд

$$(X_B)_{R,L} = \frac{1 \pm \sqrt{1 - \frac{kT}{2ZE_{mix}} \left(1 + \frac{D^{ballistic}}{D^*} \right)}}{2}. \quad (4)$$

А вершина куполу (критична температура для відкритої системи) визначається умовою

$$\frac{2ZE_{mix}}{kT} = \left(1 + \frac{D^{ballistic}}{D^*} \right) \Rightarrow T_{cr}(D^{ballistic}) = \frac{2ZE_{mix} / k}{1 + \frac{D^{ballistic}}{D^*}} = \frac{T_{cr}(D^{ballistic} = 0)}{1 + \frac{D^{ballistic}}{D^*}} \quad (5)$$

Іншими словами, реальна критична температура при наявності балістичних ефектів відповідає ефективній критичній температурі без цих ефектів:

$$T_{cr}^{ef} = T_{cr} \left(1 + \frac{D^{ballistic}}{D^*} \right) \quad (6)$$

Згадані ідеї були запроваджені для систем під опромінюванням, але пізніше застосовані до матеріалів, які перетирались у млинах (ball milling), до інтенсивної пластичної деформації [6-10], звичайно, з урахуванням подрібнення зерен. У даній роботі ми розглядаємо застосування ідей Мартена до двох явищ:

- (1) утворення, ріст та коалесценція нановолокон та нанопоясів оксидів металів у водних розчинах під дією інтенсивного перемішування,
- (2) утворення проміжних фаз металів у контактній зоні при імпульсній дії.

2. Утворення видовжених наноструктур оксидів перемішуванням розчину

Вирощування наноструктур з контрольованою формою і розмірами є предметом інтенсивних досліджень через їх широке застосування в літій-іонних акумуляторах, сенсорах та ін. [11-13]. Зокрема, гідротермальний підхід для перемішування водного розчину застосовується для контрольованого виробництва нанопоясів пентаоксиду ванадію V₂O₅ та нановолокон оксиду титану TiO₂ [14, 15]. Зокрема, стандартний порошок V₂O₅ із розмірами порошинок у кілька мікронів розчиняється в водному розчині солі і з часом перетворюється у нанопояси V₂O₅ довжиною до декількох десятків мікрометрів, шириною у кілька десятків нанометрів і товщиною лише порядку 5 нм

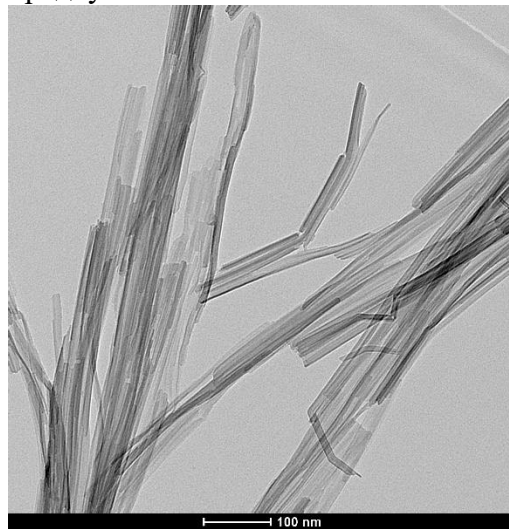


Рис.1. Типові нанопояси пентаоксиду ванадію (нанопояси отримані Денисом Коломійцем, знімки зроблені і люб'язно надані Я. Д. Королем)

Fig. 1. Typical vanadium pentoxide nanobands (nanobands received by Denis Kolomiyets, photos taken Ja.D. Korol)

У статтях [16, 17] ми запропонували перші феноменологічні моделі росту видовжених структур при інтенсивному перемішуванні порошку оксиду в водному розчині. Інтенсивне перемішування, в першу чергу, частково розчиняє порошки, «балістично» вириваючи атоми (при цьому імовірність виривання з різних граней різна, в силу анізотропії оксидів. Створене пересичення призводить до анізотропного росту оксидів у результаті перекристалізації. У статті [16] ми вивели наближені кінетичні рівняння для нанопоясів з урахуванням «балістичних» вкладів і проаналізували лише найпростіші випадки розв'язку цих рівнянь. У статті [17] ми провели більш строгий аналіз, але лише для нановолокон у вигляді циліндрів (стержнів) з двома різними розмірами – довжиною і діаметром. Тут ми розглянемо еволюцію в часі (від зародження до коалесценції в умовах інтенсивного перемішування) ансамбля

паралелепіпедів з різними сторонами $\{a_i(t), b_i(t), c_i(t); i = 1, 2, \dots, N(t)\}$. При цьому на стадії зародження кількість «учасників» ансамблю $N(t)$ росте, а на стадії коалесценції – зменшується. Виведення основних рівнянь починається з елементарних рівнянь балансу густин потоків J^{cryst} , J^{liq} у двох суміжних фазах на рухомому міжфазному інтерфейсі між кристалом і рідким розчином:

$$V_i = \frac{J^{cryst} - J^{liq}}{n^{cryst} - n^{liq}} \quad (7)$$

Тут n^{cryst} , n^{liq} - це концентрації мономерів (атомів чи інших структурних одиниць кристалу) в кристалі і в рідкому розчині, тобто кількість на одиницю об'єму. Далі частіше будемо використовувати відносну безрозмірну концентрацію $x \equiv n^{liq} / n^{cryst}$. При цьому, очевидно, $J^{cryst} = 0$ (потоки всередині кристалічної фази на багато порядків менше потоків у рідкій фазі). Далі, використовуючи загальні положення нерівноважної термодинаміки (які були розшифровані в атомістичній моделі [16]), можна прийти до наступних феноменологічних рівнянь для швидкості росту/зменшення сторін паралелепіпеда:

$$\begin{cases} \frac{da}{dt} = 2L_a (\mu^{liq} - \mu_{bc}^{cryst}) - 2U_a, \\ \frac{db}{dt} = 2L_b (\mu^{liq} - \mu_{ca}^{cryst}) - 2U_b, \\ \frac{dc}{dt} = 2L_c (\mu^{liq} - \mu_{ab}^{cryst}) - 2U_c. \end{cases} \quad (8)$$

Тут L_a – це кінетичний коефіцієнт Онсагера для швидкості розростання чи розчинення вздовж кристалографічного напрямку $\langle a \rangle$, перпендикулярного граням bc . За відсутності перемішування це був би коефіцієнт пропорційності між швидкістю руху однієї з двох протилежних граней bc паралелепіпеда і пересиченням по хімічному потенціалу $(\mu^{liq} - \mu_{bc}^{cryst})$

над цією гранню: $\frac{d(a/2)}{dt} = L_a (\mu^{liq} - \mu_{bc}^{cryst})$. Однак в умовах інтенсивного перемішування, до термічного вкладу в потоки і швидкості, додається балістична складова U_a , яка означає швидкість ерозії грані bc вздовж напрямку $\langle a \rangle$ внаслідок інтенсивного перемішування. Хімічний потенціал грані bc визначається через зміну потенціалу Гіббса при додаванні мономерів на цю грань із урахуванням зміни площ (і відповідних поверхневих енергій) двох протилежних граней ab і двох протилежних граней ca :

$$\mu_{bc}^{cryst} = \frac{\partial G}{\partial N} = \frac{\mu_{bulk}^{cryst} \cdot \frac{bcda}{\Omega} + 2\gamma_{ab} bda + 2\gamma_{ca} cda}{\frac{bcda}{\Omega}} = \mu_{bulk}^{cryst} + \frac{2\gamma_{ab}\Omega}{c} + \frac{2\gamma_{ca}\Omega}{b}. \quad (9a)$$

Аналогічно

$$\mu_{ca}^{cryst} = \mu_{bulk}^{cryst} + \frac{2\gamma_{bc}\Omega}{a} + \frac{2\gamma_{ab}\Omega}{c}, \quad (9b)$$

$$\mu_{ab}^{cryst} = \mu_{bulk}^{cryst} + \frac{2\gamma_{ca}\Omega}{b} + \frac{2\gamma_{bc}\Omega}{a}. \quad (9c)$$

У цих рівняннях μ_{bulk}^{cryst} - це хімічний потенціал для необмеженого (фактично, макроскопічного, «об'ємного») кристалу. Пересиченням по хімічному потенціалу називаємо $\Delta\mu \equiv \mu^{liq} - \mu_{bulk}^{cryst}$. При невеликих пересиченнях наближено отримуємо:

$$\Delta\mu \equiv \mu^{liq} - \mu_{bulk}^{cryst} = kT \ln \frac{x}{x_{eq}} = kT \ln \frac{x_{eq} + \Delta x}{x_{eq}} = kT \ln \left(1 + \frac{\Delta x}{x_{eq}} \right) \approx kT \frac{\Delta x}{x_{eq}} \quad (10)$$

Аналіз задачі поза лінійним наближенням для пересичення по концентрації (10) буде зроблено в окремій роботі. Нижче ми позначимо це пересичення $\Delta x \equiv x - x_{eq}$ просто як Δ .

Підставляючи рівняння (9, 10) у рівняння (8), отримуємо:

$$\begin{cases} \frac{da}{dt} = \frac{2L_a kT}{x_{eq}} \left(\Delta - \frac{2x_{eq}\Omega}{kT} \left(\frac{\gamma_{ab}}{c} + \frac{\gamma_{ca}}{b} \right) - \frac{x_{eq} U_a}{kT L_a} \right), \\ \frac{db}{dt} = \frac{2L_b kT}{x_{eq}} \left(\Delta - \frac{2x_{eq}\Omega}{kT} \left(\frac{\gamma_{bc}}{a} + \frac{\gamma_{ab}}{c} \right) - \frac{x_{eq} U_b}{kT L_b} \right), \\ \frac{dc}{dt} = \frac{2L_c kT}{x_{eq}} \left(\Delta - \frac{2x_{eq}\Omega}{kT} \left(\frac{\gamma_{ca}}{b} + \frac{\gamma_{bc}}{a} \right) - \frac{x_{eq} U_c}{kT L_c} \right). \end{cases} \quad (11)$$

Далі зручно перейти до безрозмірних параметрів, безрозмірних розмірів і безрозмірного часу:

$$\begin{cases} \lambda_0 \equiv x_{eq} \frac{2(\gamma_{bc}\gamma_{ca}\gamma_{ab})^{1/3} \Omega}{kT}, \quad \tilde{V}^{total} = V^{total} / (\lambda_0)^3, \\ r_a^{therm} = \frac{\gamma_{bc}}{(\gamma_{bc}\gamma_{ca}\gamma_{ab})^{1/3}}, \quad r_b^{therm} = \frac{\gamma_{ca}}{(\gamma_{bc}\gamma_{ca}\gamma_{ab})^{1/3}}, \quad r_c^{therm} = \frac{\gamma_{ab}}{(\gamma_{bc}\gamma_{ca}\gamma_{ab})^{1/3}}, \\ r_a^{kinet} \equiv \frac{L_a}{(L_a L_b L_c)^{1/3}}, \quad r_b^{kinet} \equiv \frac{L_b}{(L_a L_b L_c)^{1/3}}, \quad r_c^{kinet} \equiv \frac{L_c}{(L_a L_b L_c)^{1/3}}, \\ r_a^{bal} \equiv \frac{U_a}{(U_a U_b U_c)^{1/3}}, \quad r_b^{bal} \equiv \frac{U_b}{(U_a U_b U_c)^{1/3}}, \quad r_c^{bal} \equiv \frac{U_c}{(U_a U_b U_c)^{1/3}}, \\ J \equiv \frac{x_{eq} (U_a U_b U_c)^{1/3}}{kT (L_a L_b L_c)^{1/3}}, \\ \tau \equiv (L_a L_b L_c)^{1/3} \frac{2kT}{\lambda_0 x_{eq}} t, \quad A \equiv \frac{a}{\lambda_0}, \quad B \equiv \frac{b}{\lambda_0}, \quad C \equiv \frac{c}{\lambda_0}. \end{cases} \quad (12)$$

При цьому кінетичні рівняння приводяться до наступного вигляду:

$$\begin{cases} \frac{dA}{d\tau} = r_a^{kinet} \left(\Delta - \frac{r_c^{therm}}{C} - \frac{r_b^{therm}}{B} - \frac{r_a^{bal}}{r_a^{kinet}} J \right), \\ \frac{dB}{d\tau} = r_b^{kinet} \left(\Delta - \frac{r_a^{therm}}{A} - \frac{r_c^{therm}}{C} - \frac{r_b^{bal}}{r_b^{kinet}} J \right), \\ \frac{dC}{d\tau} = r_c^{kinet} \left(\Delta - \frac{r_a^{therm}}{A} - \frac{r_b^{therm}}{B} - \frac{r_c^{bal}}{r_c^{kinet}} J \right). \end{cases} \quad (13)$$

Детальний аналіз стадії зародження з використанням рівнянь (13) для дрейфових членів у рівнянні Фоккера-Планка в просторі розмірів буде проведено в окремій роботі. Тут ми проведемо лише аналіз стадії коалесценції і покажемо, що залежно від параметрів, існує можливість вирощування як нанопоясів, так і нанопластин. При моделюванні коалесценції ми розв'язуємо систему з 3N рівнянь для ансамблю частинок з урахування можливості їх зникнення (коли принаймні один із розмірів стає менше або рівним нулю) і, звичайно, враховувати умову збереження речовини:

$$\begin{cases} \frac{dA_i}{d\tau} = r_a^{kinet} \left(\Delta - \frac{r_c^{therm}}{C_i} - \frac{r_b^{therm}}{B_i} - \frac{r_a^{bal}}{r_a^{kinet}} J \right), \\ \frac{dB_i}{d\tau} = r_b^{kinet} \left(\Delta - \frac{r_a^{therm}}{A_i} - \frac{r_c^{therm}}{C_i} - \frac{r_b^{bal}}{r_b^{kinet}} J \right), \\ \frac{dC}{d\tau} = r_c^{kinet} \left(\Delta - \frac{r_a^{therm}}{A_i} - \frac{r_b^{therm}}{B_i} - \frac{r_c^{bal}}{r_c^{kinet}} J \right). \end{cases} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} n^{cryst} \sum_{i=1}^{N(t)} a_i b_i c_i + n^{liq} \left(V^{tot} - \sum_{i=1}^{N(t)} a_i b_i c_i \right) &= n^{cryst} \sum_{i=1}^{N_0} a_{i_0} b_{i_0} c_{i_0} + n_0^{liq} \left(V^{tot} - \sum_{i=1}^{N_0} a_{i_0} b_{i_0} c_{i_0} \right) = const \Rightarrow \\ \Rightarrow \left(V^{tot} - \sum_{i=1}^{N(t)} a_i b_i c_i \right) dn^{liq} &= - \left(n^{cryst} - n^{liq} \right) \sum_{i=1}^{N(t)} (a_i b_i dc_i + b_i c_i da_i + b_i c_i da_i) \\ \Rightarrow dx &= - \frac{(1-x) \frac{1}{V^{tot}} \sum_{i=1}^{N(t)} (a_i b_i dc_i + b_i c_i da_i + b_i c_i da_i)}{\left(1 - \frac{1}{V^{tot}} \sum_{i=1}^{N(t)} a_i b_i c_i \right)} = - \frac{(1-x) \frac{1}{\tilde{V}^{tot}} \sum_{i=1}^{N(t)} (A_i B_i dC_i + B_i C_i dA_i + B_i C_i dA_i)}{\left(1 - \frac{1}{\tilde{V}^{tot}} \sum_{i=1}^{N(t)} A_i B_i C_i \right)}, \end{aligned} \quad (15)$$

де $\tilde{V}^{tot} = V^{tot} / (\lambda_0)^3$ – безрозмірний повний об'єм рідини разом із порошком. Детальний аналіз задачі (14-15) при довільних параметрах буде проведений в окремій роботі.

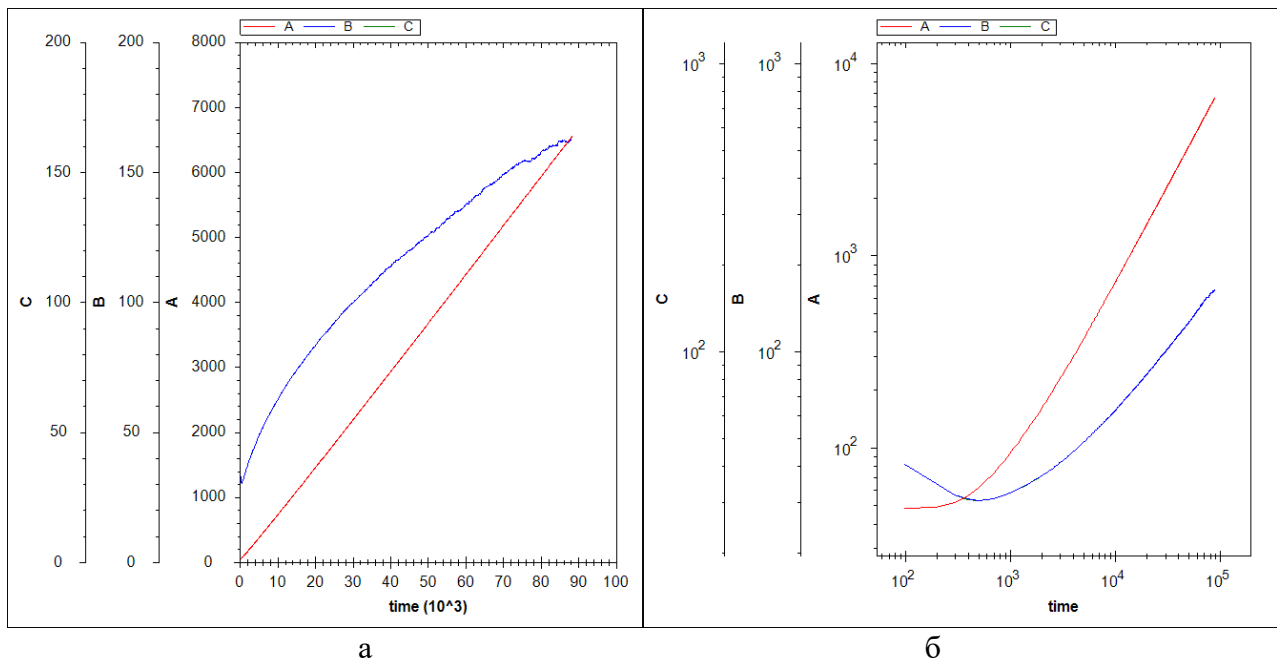


Рис. 2. Залежності середніх розмірів від часу (а) і логарифмів середніх розмірів від логарифму часу (б) при параметрах

$$J = 0.045, r_a^{therm} = r_b^{therm} = r_c^{therm} = 1, r_a^{kinet} = r_b^{kinet} = r_c^{kinet} = 1, r_a^{bal} = 0.25, r_b^{bal} = r_c^{bal} = 2$$

Показники степенів росту середніх розмірів асимптотично виходять на значення:

$$n_A = \frac{d \ln \langle A \rangle}{d \ln \tau} \approx 1, n_B = \frac{d \ln \langle B \rangle}{d \ln \tau} = n_C \approx 0.45$$

Fig. 2. Dependencies of average sizes on time (a) and dependence of logarithms of average sizes on logarithm of time (b) at:

$$J = 0.045, r_a^{therm} = r_b^{therm} = r_c^{therm} = 1, r_a^{kinet} = r_b^{kinet} = r_c^{kinet} = 1, r_a^{bal} = 0.25, r_b^{bal} = r_c^{bal} = 2$$

Indicators of growth rates of medium size asymptotically come to the value

$$n_A = \frac{d \ln \langle A \rangle}{d \ln \tau} \approx 1, n_B = \frac{d \ln \langle B \rangle}{d \ln \tau} = n_C \approx 0.45$$

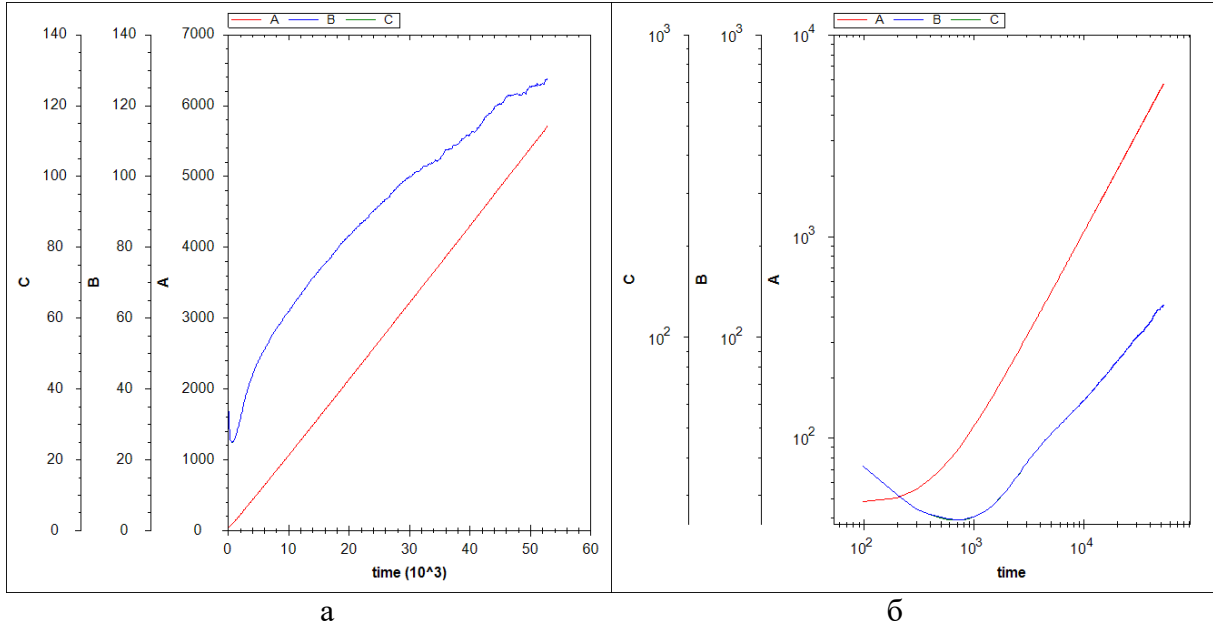


Рис.3. Залежності середніх розмірів від часу (а) і логарифмів середніх розмірів від логарифму часу (б) при параметрах

$$J = 0.065, r_a^{therm} = r_b^{therm} = r_c^{therm} = 1, r_a^{kinet} = r_b^{kinet} = r_c^{kinet} = 1, r_a^{bal} = 0.25, r_b^{bal} = r_c^{bal} = 2$$

Показники степенів росту середніх розмірів асимптотично виходять на значення:

$$n_A = \frac{d \ln \langle A \rangle}{d \ln \tau} \approx 1, n_B = \frac{d \ln \langle B \rangle}{d \ln \tau} = n_C \approx 0.44$$

Fig. 3. Dependencies of average sizes on time (a) and dependence of logarithms of average sizes on logarithm of time (b) at:

$$J = 0.065, r_a^{therm} = r_b^{therm} = r_c^{therm} = 1, r_a^{kinet} = r_b^{kinet} = r_c^{kinet} = 1, r_a^{bal} = 0.25, r_b^{bal} = r_c^{bal} = 2$$

Indicators of growth rates of medium size asymptotically come to the value

$$n_A = \frac{d \ln \langle A \rangle}{d \ln \tau} \approx 1, n_B = \frac{d \ln \langle B \rangle}{d \ln \tau} = n_C \approx 0.44$$

Поки що приводимо лише результати чисельних розрахунків для виродженого випадку, коли здатність до «балістичної» ерозії (під впливом інтенсивного перемішування) граней С-А (перпендикулярних до ребер В) і А-В (перпендикулярних до ребер С) однакова і більша, ніж здатність до ерозії граней В-С (перпендикулярних до ребер А). Як видно з рисунків 2-4, результати чисельних експериментів узгоджуються з аналітичними результатами аналітичних оцінок для ансамбля циліндрів у нашій попередній роботі [17], які передбачають лінійне зростання середньої довжини з часом, і параболический закон росту середніх попередніх розмірів.

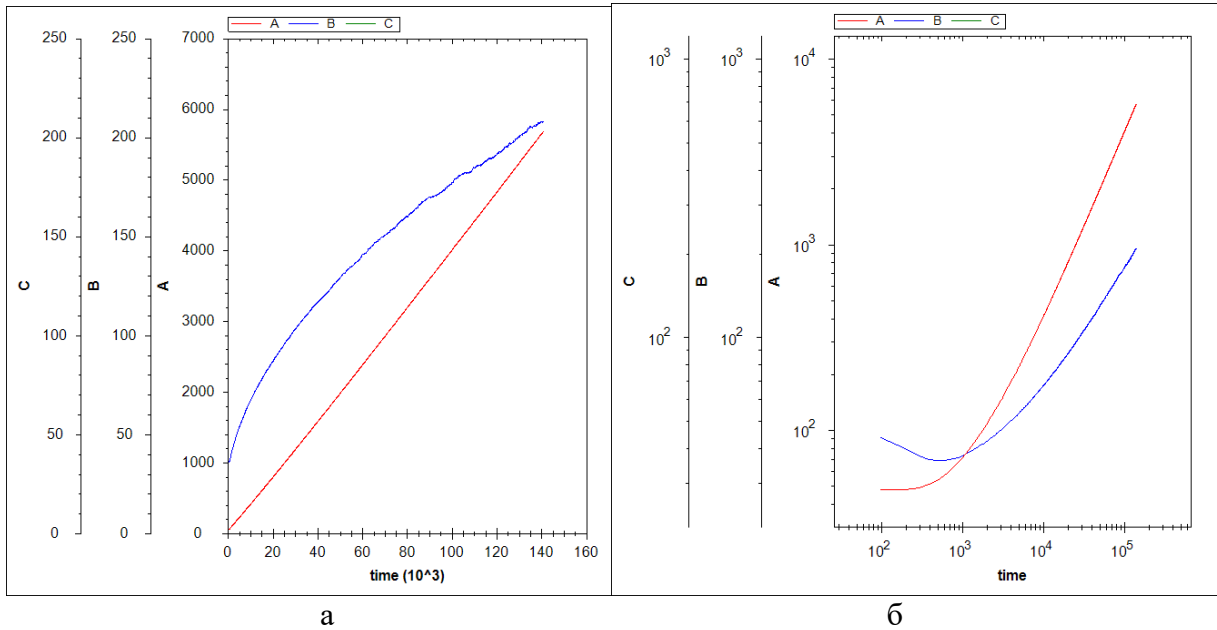


Рис. 4. Залежності середніх розмірів від часу (а) і логарифмів середніх розмірів від логарифму часу (б) при параметрах

$$J = 0.025, r_a^{therm} = r_b^{therm} = r_c^{therm} = 1, r_a^{kinet} = r_b^{kinet} = r_c^{kinet} = 1, r_a^{bal} = 0.25, r_b^{bal} = r_c^{bal} = 2$$

Показники степенів росту середніх розмірів асимптотично виходять на значення:

$$n_A = \frac{d \ln \langle A \rangle}{d \ln \tau} \approx 1, n_B = \frac{d \ln \langle B \rangle}{d \ln \tau} = n_C \approx 0.44$$

Fig. 4. Dependencies of average sizes on time (a) and dependence of logarithms of average sizes on logarithm of time (b) at:

$$J = 0.025, r_a^{therm} = r_b^{therm} = r_c^{therm} = 1, r_a^{kinet} = r_b^{kinet} = r_c^{kinet} = 1, r_a^{bal} = 0.25, r_b^{bal} = r_c^{bal} = 2$$

Indicators of growth rates of medium size asymptotically come to the value

$$n_A = \frac{d \ln \langle A \rangle}{d \ln \tau} \approx 1, n_B = \frac{d \ln \langle B \rangle}{d \ln \tau} = n_C \approx 0.44$$

3. Застосування підходу Мартена до фазоутворення при імпульсній дії на дифузійні пари

У циклі експериментальних робіт Лабораторії нестационарного масоперенесення Інституту металофізики вивчалась не лише власне перенесення ізотопів в металах при імпульсній дії [18], але й утворення метастабільних твердих розчинів і навіть проміжних фаз у дифузійних парах при інтенсивній пластичній деформації [19-22].

Проілюструємо застосування ідей Мартена на простому прикладі рівнянь рівності потоків компонентів А і В між фазами α, β з урахуванням балістичних подій. Для ілюстрації виберемо найпростіший у математичному плані випадок обмінного механізму, при якому потік компонента із однієї фази в сусідню через міжфазну межу пропорційний концентрації цього компонента в цій фазі і складається з термоактивованого вкладу (за законом типу Ареніуса) і балістичного, пропорційного інтенсивності зовнішньої дії:

$$\begin{cases} X_A^\alpha n^\alpha v_{A0}^\alpha \exp\left(-\frac{E_A^{Saddle} - E_A^\alpha}{kT}\right) + X_A^\alpha n^\alpha v^{bal} = X_A^\beta n^\beta v_{A0}^\beta \exp\left(-\frac{E_A^{Saddle} - E_A^\beta}{kT}\right) + X_A^\beta n^\beta v^{bal} \\ (1 - X_A^\alpha) n^\alpha v_{B0}^\alpha \exp\left(-\frac{E_B^{Saddle} - E_B^\alpha}{kT}\right) + X_B^\alpha n^\alpha v^{bal} = X_B^\beta n^\beta v_{B0}^\beta \exp\left(-\frac{E_B^{Saddle} - E_B^\beta}{kT}\right) + X_B^\beta n^\beta v^{bal} \end{cases} \quad (16)$$

Тут $E_A^\alpha, E_A^\beta, E_A^{Saddle}$ - енергії атома сорту А відповідно по альфа-бік від міжфазної межі, по бета-бік від неї і в сідловій точці при подоланні міжфазного бар'єру (для сорту В аналогічно), $X_A^\alpha X_A^\beta, (1 - X_A^\alpha), (1 - X_A^\beta)$ - частки атомів сортів А і В у фазах α, β , n^α, n^β - повні концентрації атомів у фазах (на одиницю об'єму). $v_{A0}^\alpha, v_{A0}^\beta, v_{B0}^\alpha, v_{B0}^\beta$ частоти коливань у вузлах (частоти спроб стрибків). Система двох рівнянь (15) відносно двох невідомих X_A^α, X_A^β має аналітичний, але дещо громіздкий вигляд. Для ілюстрації розглянемо значно спрощений симетричний випадок:

$$E_A^\alpha = E_B^\beta, E_B^\alpha = E_A^\beta, E_A^\beta - E_A^\alpha = E_B^\alpha - E_B^\beta = \Delta E > 0, E_A^{Saddle} - E_A^\alpha = E_B^{Saddle} - E_B^\beta = Q > 0, \quad (17)$$

$$n^\alpha = n^\beta, v_{A0}^\alpha = v_{A0}^\beta = v_{B0}^\alpha = v_{B0}^\beta = v_D.$$

Тоді дві невідомі зводяться до однієї: $X \equiv X_B^\alpha = X_A^\beta, X_A^\alpha = X_B^\beta = 1 - X$.

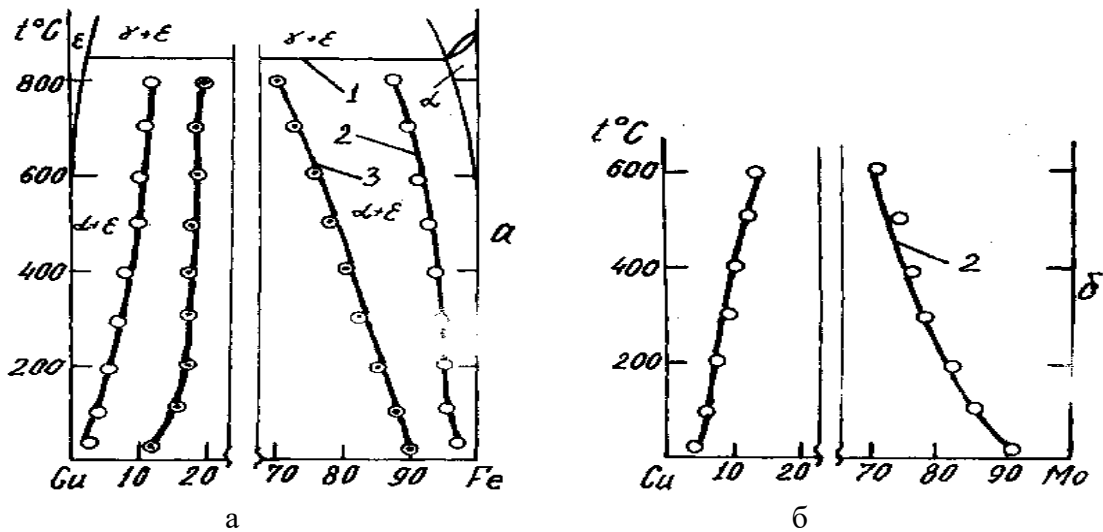


Рис. 5. Криві розчинності в парах: (а) мідь-залізо при швидкостях деформації $0,5 \text{ s}^{-1}$ та 200 s^{-1} , (б) мідь-молібден при 150 s^{-1}

Fig.5. Vapor solubility curves: (a) copper-iron at strain rates $0,5 \text{ s}^{-1}$ and 200 s^{-1} , (b) copper-molybdenum at 150 s^{-1}

При цьому

$$X = \frac{1+J}{1 + \exp(\Delta E / kT) + 2J},$$

$$J \equiv \frac{v^{bal}}{v_D \exp(-Q / kT)}. \quad (18)$$

Отже, розчинність стає чисто термодинамічною, коли зануляється параметр зовнішньої дії, і прямує до максимуму $(1/2)$ при $J \rightarrow \infty$.

4. Висновки

Приведені приклади застосування ідей Мартена про балістичні елементарні події у відкритих системах залишається плідною. Зокрема, вона може пояснити аномально високу анізотропію наноструктур у сильно нерівноважних відкритих системах. Необхідно детальніше проаналізувати стадії зародження і коалесценції анізотропних структур у широких областях введених вище безрозмірних параметрів. Перспективним видається також застосування підходу Мартена до еволюції зерених структур при інтенсивній пластичній деформації.

Список використаної літератури:

1. Martin G. Phase stability under irradiation: Ballistic effects. / George Martin. // *Physical Review B*. – 1984. – V. 30, №3. – P. 1424.
2. Bellon P. Irradiation-induced formation of metastable phases: a master-equation approach. / P. Bellon, G. Martin. // *Physical Review B*. – 1988. – V. 38, № 4 – P. 2570.
3. Martin G. Modelling materials driven far from equilibrium. / George Martin. // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. – 1998. – V. 3, №6. – P. 552–557.
4. Enrique R. A. Nonequilibrium fluctuations, effective temperature, and effective interactions driven by irradiation of alloys. / R. A. Enrique, P. Bellon. // *Physical Review B*. – 2004. – V.70, №22. – P. 224106.
5. Vaks V. G. On the theory of open systems: statistical thermodynamics and decomposition type phase transitions for the model of an alloy under irradiation / V. G. Vaks, V. V. Kamysenko. // *Physics Letters A*. – 1993. – V. 177, №3. – P. 269–274.
6. Order-disorder transformation in Fe-Al under ball milling / P.Pochet, E. Tominez, L. Chaffron, G. Martin. // *Physical Review B*. – 1995. – V. 52, №6. – P. 4006.
7. Phase transformations under ball milling: Theory versus experiment / P.Pochet, P. Bellon, L. Chaffron, G. Martin. // *Materials Science Forum*. – 1996. – V. 225. – P. 207–216.
8. Phase transformations induced by severe plastic deformation / [A. Mazilkin, B. Straumal, A. Kilmametov et al.]. // *Materials transactions*. – 2019. – V. 60, №8. – P. 1489–1499.
9. Phase Transformations in Nd–Fe–B-Based Alloys under High Pressure Torsion at Different Temperatures / [B. B. Straumal, A. A. Mazilkin, S. G. Protasova et al.]. // *JETP Letters*. – 2020. – V. 112, №1. – P. 37–44.
10. Phase Transformations in Copper—Tin Solid Solutions at High-Pressure Torsion / [B. B. Straumal, A. R. Kilmametov, I. A. Mazilkin et al.]. // *JETP Letters*. – 2019. – V. 110, №9. – P. 624–628.
11. Tailoring light–matter–spin interactions in colloidal hetero-nanostructures / J.Zhang, Y. Tang, K. Lee, M. Ouyang. // *Nature*. – 2010. – V. 466. – P. 91–95.
12. Identifying the Origin and Contribution of Surface Storage in TiO₂ (B) Nanotube Electrode by In Situ Dynamic Valence State Monitoring / [Y. Tang, Y. Zhang, O. I. Malyi et al.]. // *Advanced Materials*. – 2018. – V. 30.
13. Correlating the Peukert’s Constant with Phase Composition of Electrode Materials in Fast Lithiation Processes / [Y. Zhang, Y. Tang, J. Deng et al.]. // *ACS Materials Letters*. – 2019. – V. 1, №5. – P. 519–525.
14. Ambient dissolution–recrystallization towards large-scale preparation of V₂O₅ nanobelts for high-energy battery applications / [X. Rui, Y. Tang, O. I. Malyi et al.]. // *Nano Energy*. – 2016. – V. 22. – P. 583–593.
15. Unravelling the correlation between the aspect ratio of nanotubular structures and their electrochemical performance to achieve high-rate and long-life lithium-ion batteries / [Y. Tang, Y. Zhang, J. Deng et al.]. // *Angewandte Chemie (International ed. in English)*. – 2014. – V. 53, №49. – P. 13488–13492.
16. Elementary models of the “flux driven anti-ripening” during nanobelt growth / A.Gusak, Y. Huriev, O. I. Malyi, Y. Tang. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2020. – V. 22, №17. – P. 9740–9748.
17. Gusak A. Anisotropic Nucleation, Growth and Ripening under Stirring – A Phenomenological Model / A. Gusak, Y. Huriev, J. W. Schmelzer. // *Entropy*. – 2020. – V. 22, №11. – P. 1254.
18. Герцрикен Д. С., Мазанко В. Ф., Фальченко В. М. Импульсная обработка и массоперенос в металлах при низких температурах // Киев: Наук. думка. – 1991. – Т. 205. – С. 3.
19. Особенности фазообразования при низкотемпературных мартенситных превращениях со взрывной кинетикой и импульсных деформациях / [В. Ф. Мазанко, Д. С. Герцрикен, Ю. Н. Коваль и др.] // *Взаимодействие излучений с твердым телом = Interaction of*

Radiation with Solids : матеріалы 13-й Междунар. конф., Минск, Беларусь, 30 сент. – 3 окт. 2019 г. / редкол.: В. В. Углов (отв. ред.) [и др.]. – Минск : БГУ, 2019. – С. 276-279.

20. Gertzricken D. S. Possible mechanism of anomalous mass transfer under pulse loading / D. S. Gertzricken, T. V. Kolenova - Zaporozhets, A. Gusak. // Defect and Diffusion Forum. – 2001. – V. 194. – P. 1469–1476.

21. Phase formation under pulse loading / D. S. Gertzricken, V. F. Mazanko, T. V. Zaporozhets, A. Gusak. // Defect and Diffusion Forum. – 2005. – V. 237. – P. 715–720.

22. Models of mutual solubility increasing under the pulse loading / A. O. Koval'chuk, D. S. Gertsriken, A. Gusak, V. F. Mazanko. // Defect and Diffusion Forum. – 2008. – V. 277. – P. 69–74.

References:

1. Martin, G. (1984). Phase stability under irradiation: Ballistic effects. *Physical Review B*, 30(3), 1424.

2. Bellon, P., & Martin, G. (1988). Irradiation-induced formation of metastable phases: a master-equation approach. *Physical Review B*, 38(4), 2570.

3. Martin, G. (1998). Modelling materials driven far from equilibrium. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 3(6), 552-557.

4. Enrique, R. A., & Bellon, P. (2004). Nonequilibrium fluctuations, effective temperature, and effective interactions driven by irradiation of alloys. *Physical Review B*, 70(22), 224106.

5. Vaks, V. G., & Kamysenko, V. V. (1993). On the theory of open systems: statistical thermodynamics and decomposition type phase transitions for the model of an alloy under irradiation. *Physics Letters A*, 177(3), 269-274.

6. Pochet, P., Tominez, E., Chaffron, L., & Martin, G. (1995). Order-disorder transformation in Fe-Al under ball milling. *Physical Review B*, 52(6), 4006.

7. Pochet, P., Bellon, P., Chaffron, L., & Martin, G. (1996). Phase transformations under ball milling: Theory versus experiment. In *Materials Science Forum* (Vol. 225, pp. 207-216). Trans Tech Publications Ltd.

8. Mazilkin, A., Straumal, B., Kilmametov, A., Straumal, P., & Baretzky, B. (2019). Phase transformations induced by severe plastic deformation. *Materials transactions*, MF201938.

9. Straumal, B. B., Mazilkin, A. A., Protasova, S. G., Kilmametov, A. R., Druzhinin, A. V., & Baretzky, B. (2020). Phase Transformations in Nd-Fe-B-Based Alloys under High Pressure Torsion at Different Temperatures. *JETP Letters*, 112(1), 37-44.

10. Straumal, B. B., Kilmametov, A. R., Mazilkin, I. A., Korneva, A., Zieba, P., & Baretzky, B. (2019). Phase Transformations in Copper—Tin Solid Solutions at High-Pressure Torsion. *JETP Letters*, 110(9), 624-628.

11. Zhang, J., Tang, Y., Lee, K., & Ouyang, M. (2010). Tailoring light–matter–spin interactions in colloidal hetero-nanostructures. *Nature*, 466(7302), 91-95.

12. Tang, Y., Zhang, Y., Malyi, O. I., Bucher, N., Xia, H., Xi, S., ... & Srinivasan, M. (2018). Identifying the origin and contribution of surface storage in TiO₂ (B) nanotube electrode by in situ dynamic valence state monitoring. *Advanced Materials*, 30(33), 1802200.

13. Zhang, Y., Tang, Y., Deng, J., Leow, W. R., Xia, H., Zhu, Z., ... & Malyi, O. I. (2019). Correlating the Peukert's constant with phase composition of electrode materials in fast lithiation processes. *ACS Materials Letters*, 1(5), 519-525.

14. Rui, X., Tang, Y., Malyi, O. I., Gusak, A., Zhang, Y., Niu, Z., ... & Yan, Q. (2016). Ambient dissolution–recrystallization towards large-scale preparation of V₂O₅ nanobelts for high-energy battery applications. *Nano Energy*, 22, 583-593.

15. Tang, Y., Zhang, Y., Deng, J., Qi, D., Leow, W. R., Wei, J., ... & Chen, X. (2014). Unravelling the correlation between the aspect ratio of nanotubular structures and their electrochemical performance to achieve high-rate and long-life lithium-ion batteries. *Angewandte Chemie*, 126(49), 13706-13710.

16. Gusak, A., Huriev, Y., Malyi, O. I., & Tang, Y. (2020). Elementary models of the “flux driven anti-ripening” during nanobelt growth. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 22(17), 9740-9748.

17. Gusak, A., Huriev, Y., & Schmelzer, J. W. (2020). Anisotropic Nucleation, Growth and Ripening under Stirring – A Phenomenological Model. *Entropy*, 22(11), 1254.

18. Gertzricken, D., Mazanko, V., & Falchenko, V. (1991). Pulse treatment and mass transfer in metals at low temperatures (Ympulsnaia obrabotka y massoperenos v metallakh pry nyzkykh temperaturakh. *Kiev: Naukova dumka*, 205, 3.

19. Mazanko, V., Gertzricken, D., Koval, Yu., Novomlynets, O., Mironov, D., Mironov, V., & Alekseeva, V. (2019). Features of phase formation during low-temperature martensitic transformations with explosive kinetics and impulsive deformations (Osobennosti fazoobrazovaniya pri nizkotemperaturnykh martensitnykh prevrascheniyah so vzryivnoy kinetikoy i impulsnykh deformatsiyah). 13th International Conference “Interaction of Radiation with Solids”, September 30 - October 3, 2019, Minsk, Belarus, 3. 276-279.

20. Gertzricken, D. S., Kolenova-Zaporozhets, T. V., & Gusak, A. (2001). Possible mechanism of anomalous mass transfer under pulse loading. In *Defect and Diffusion Forum* (Vol. 194, pp. 1469-1476). Trans Tech Publications Ltd.

21. Gertzricken, D. S., Mazanko, V. F., Zaporozhets, T. V., & Gusak, A. (2005). Phase formation under pulse loading. In *Defect and Diffusion Forum* (Vol. 237, pp. 715-720). Trans Tech Publications Ltd.

22. Koval'chuk, A. O., Gertsriken, D. S., Gusak, A., & Mazanko, V. F. (2008). Models of mutual solubility increasing under the pulse loading. In *Defect and Diffusion Forum* (Vol. 277, pp. 69-74). Trans Tech Publications Ltd.

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

Ya. I. Huriev

Undergraduate student of physics,
Department of Physics of Educational-Scientific
Institute of Informational and Educational Technologies
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy,
Cherkasy, Ukraine, yaroslavhuriev@vu.cdu.edu.ua

D. S. Gertsricken

Senior researcher,
G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine,
Kyiv, Ukraine, deciatinka@gmail.com

APPLICATION OF BALLISTIC JUMPS CONCEPT TO FORMATION OF NON-EQUILIBRIUM ANISOTROPIC STRUCTURES AND TO SEVERE PLASTIC DEFORMATION

Summary. *The application of Martin's ideas about ballistic elementary events (jumping inside a crystal or atoms detachment from a crystal) to decomposition, to limited solubility, as well as to the growth of strongly anisotropic structures in strongly nonequilibrium systems under the influence of intense external factors is considered. The essence of these ideas is that external influences on the system force atoms to make jumps and exchange places in the sites of the crystal lattice. The frequency of such "ballistic" jumps (as the antithesis to "thermal" jumps that are associated with thermal fluctuations at a given temperature) doesn't depend on temperature, but depends on the intensity of*

external action (say, the radiation flux density and energy of particles). These ideas had been first introduced for irradiated systems, but later applied to ball milling, to severe plastic deformation, of course, taking into account the grinding of grains. In this paper, we consider the application of Martin's ideas to two phenomena:

(1) nucleation, growth and ripening of nanofibers and nanobands of metal oxides in aqueous solutions under the action of intensive stirring,

(2) formation- of solid solutions and intermediate phases of metals in the contact zone by pulsed action.

The time evolution of an ensemble of three-dimensional parallelepipeds is being considered in the first part of the present article. For this purpose, we derived a system of differential equations for the rate of change of each size, taking into account the balance of attachment and detachment fluxes. Based on the solutions of these equations, the asymptotic values of the growth rates of average sizes can be predicted. Graphs of dependences of average sizes on time for different intensities of mixing for a symmetric case are presented.

The application of the idea of ballistic jumps to phase formation with impulse action on diffusion pairs is being briefly considered in the second part. The influence of external action on the solubility of components for the simplest (mathematically) case is analyzed.

Keywords: nonequilibrium systems, open systems, phase transformations, kinetics, crystallization, anisotropy, ballistic jumps, effective temperature.

Одержано редакцією 21.07.2020

Прийнято до друку 18.09.2020

ORCID: 0000-0002-0555-7516

O. Yu. Liashenko

PhD, Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, SIMAP,
38000 Grenoble, France,
dr.oleksii.liashenko@gmail.com

D. Bouvard

Professor, Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, SIMAP,
38000 Grenoble, France,
didier.bouvard@grenoble-inp.fr

R. Dendievel

Professor, Univ. Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, SIMAP,
38000 Grenoble, France,
remy.dendievel@phelma.grenoble-inp.fr

УДК 62-405.6:62-405.8

PACS 62.20.-x, 61.43.Gt, 61.66.Dk,
61.66.Fn, 61.72.-y, 68.65.-k

DOI: 10.31651/2076-5851-2020-16-25

**PROCESSING OF HYBRID STRUCTURES BY PARTIAL SINTERING
OF TI-6AL-4V POWDER INTO EBM LATTICES¹**

A new approach of coupling additive manufacturing and conventional sintering methods for the fabrication of dense-porous hybrid structures with complex geometries and controlled porosity is presented. The critical effects of the procedure used to fill host electron-beam printed dense structures are investigated. The occurrence of flaws in the powder packing and their changes after different sintering cycles are emphasized. It is concluded that manual filling of the printed boxes after their complete de-powdering provides defect-poor structure with good interfaces between the dense and porous zones.

Keywords: Additive manufacturing, controlled sintering, hybrid structures, titanium alloys, microstructure.

1. Introduction

Fabrication of porous structures such as filters, bone implants or heat exchangers with adequate mechanical properties and controlled porosity is a challenging domain extensively studied during the last decade [1-3]. The final parts may need a complex architecture, with the coexistence of porous and dense zones, the latest ensuring the mechanical strength. Due to the hybrid nature of the final part, it is relevant to use a fabrication process mixing the recently developed additive manufacturing techniques and the more classical methods such as controlled sintering.

Controlled sintering and space holding techniques are used for the fabrication of homogenous porous structures [4-10] or structures with sharp gradients of porosity [11,12]. An important advantage of these methods is their applicability for production of large parts, but the mechanical strength of materials with high porosity can be rather low [8].

Metal additive manufacturing techniques, in which metal parts are printed by selectively melting a powder bed with a focused beam following a sliced CAD model, have extensively been developed during the last decade. The most common are Laser Beam Melting (LBM) and Electron Beam Melting (EBM) techniques [13]. In number of studies [3,14-21], lattices with different

¹ This work has been funded by ANR within ANR-14-ASTRID-0017 project. The authors are also thankful to Labex CEMAM for its contribution to the funding of the EBM equipment.

geometries were fabricated and the effect of cell geometry and global porosity of printed structures on their mechanical strength and fatigue resistance was investigated. EBM gives several advantages while printing Ti-based alloys, as lower oxidation of final part surface and elimination of internal residual stresses due to the vacuum level and the elevated temperatures during process, respectively [22,23]. However, these techniques are limited by the size of the smallest controllable geometric element (e.g., dense strut or pore), which is about 0.2 mm for LBM and 0.5 mm for EBM. A solution that has been proposed for fabricating materials with smaller pores involves partial melting of the powder by varying the beam intensity or the scanning speed [16,24], but the lack of process control leading to non-homogeneously distributed porosity is reported.

Hence, the conventional sintering and additive manufacturing methods have important limitations and cannot meet alone all the requirements for the fabrication of the aforementioned hybrid structures. An interesting approach is to couple both techniques in order to overcome element size restriction of additive manufacturing and mechanical strength issues of conventional sintering techniques. In this case the lattice structure serves both as a load bearing architecture and as a hosting structure for the porous part. Normally EBM process includes complete de-powdering stage but recently Ieko and Nakano [25,26] printed closed boxes with internal vertical walls and preserved the inherited powder. The obtained hybrid structures were thermally treated in order to activate sintering of the residual powder around the dense printed structure. Such treatment was reported to increase the mechanical properties of the hybrid structure. Nevertheless, this approach may have some deficiencies if the printed structures have complex geometries. Also, in this case, the sintered powder is necessarily the powder of the AM process.

An alternative proposed in the present paper consists in filling the de-powdered lattice with a given powder after the EBM process. It can be the same powder used for EBM or another powder of different size, shape or chemical composition in case of suitable reactivity with the basic lattice material. Ti-6Al-4V alloy has been chosen as it is frequently selected in various applications for its lightness, biocompatibility, high strength, toughness and corrosion resistance [1,27-31]. In the following we will compare two procedures for producing Ti-6Al-4V hybrid structures based on EBM-printed lattices filled with powder: the Ieko and Nagano procedure preserving the powder inherited from EBM process and a novel one consisting in manual powder filling of the lattices. The resulting microstructures and structures will be characterized by optical microscopy, scanning electron microscopy and X-ray microtomography. The effect of the filling procedure and thermal treatment will be investigated.

2. Experimental

The hosting structure is an open cubic box of 12 mm side with 1 mm thickness walls containing an octet-truss unit cell [19,32] with strut diameter being around 2 ± 0.1 mm (Figure 1a). This structure has been produced by Electron Beam Melting with an Arcam AB® A1 machine. The EBM process has been widely described in the literature, see e.g. [13]. It occurs under vacuum, typically 2×10^{-3} mbar. An important feature is that each layer undergoes a preheating stage, maintaining the building temperature around 700°C. This preheating leads to a slight sintering of the powder, which prevents local accumulation of negative charges and holds in place the powder. The starting powder is a Ti-6Al-4V plasma atomized spherical powder provided by ARCAM. The particle size is in the range 45 - 110 μm , with a median size of 75 μm and a tapped relative density around 0.63. It is customary to re-use particles that are not been melted in the EBM process. This means that the powder considered in the following had underwent several preheating stages.

The first type of hybrid structure was obtained by de-powdering the non-melted particles all around printed boxes and preserving them inside the boxes (Figure 1b). Such structures with powder inherited from EBM process (and thus slightly sintered) are denoted as *in-process filled* (IP) structures. The second type of hybrid structure was obtained by completely de-powdering the cubic boxes and subsequently filling them manually with the same ARCAM Ti-6Al-4V powder used for the EBM fabrication. Thus this powder underwent the same thermal treatment prior to the filling operation as in the previous case. The filling procedure consisted in gradual adding of powder while

tapping it in order to achieve compact packing of spherical particles inside the printed boxes. Such structures are denoted as *after-process filled* (AP) structures.

We have thus two kinds of components with the same hosting structure, filled with the same powder. For the first ones (IP) the powder has been slightly sintered during the EBM process, whereas for the second ones (AP) the powder has been simply poured and tapped. These two structures will be called as “as-received” and respectively denoted IP AR and AP AR. A subsequent heat treatment was then performed in a metallic furnace under a controlled atmosphere. In order to limit the amount of oxygen, the chamber was purged with pure argon and pumped until a vacuum of 1×10^{-2} Pa was attained. Two different thermal cycles were applied in order to activate sintering: one at low temperature (LT) with holding at 900°C for one hour and the other at high temperature (HT) with holding at 1300°C for one hour (Figure 1c). In both cases, the temperature rate during heating and cooling was 10°C/min.

In order to get a reference material, re-used Ti-6Al-4V powder has been poured and tapped in a cylindrical zirconia crucible (AR state) and sintered following both sintering cycles.

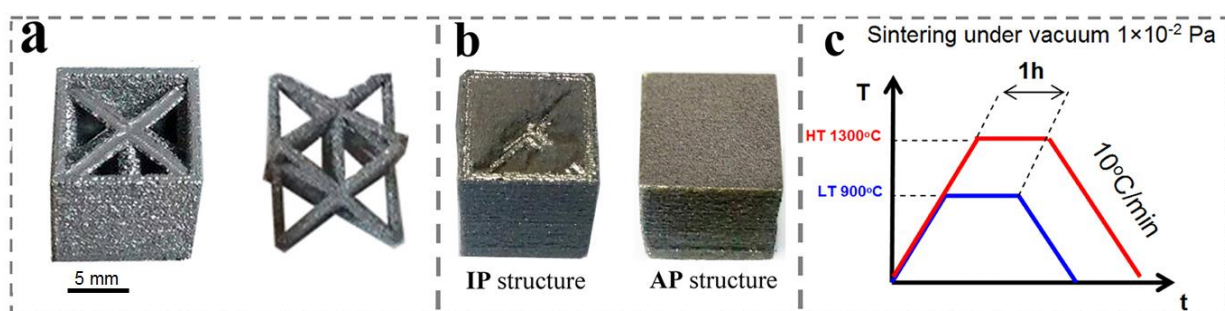


Fig. 1. Experimental route of producing hybrid structures: initial EBM-printed boxes with octet-truss lattice inside them (a), IP and AP filled structures (b) and thermal treatment profiles (c).

Рис. 1. Експериментальний метод виробництва гібридних структур: початкові ЕБМ-друковані короби з октетною ґраткою всередині (а), структури заповнені під час друку (ІР) та після друку (АР) (б) та профілі їх термічної обробки (с).

The powder densification in the boxes was observed by X-ray tomography using Phoenix V system. The voxel size was equal to 6 μm , allowing 3D reconstruction of elements larger than 12 μm with use of the ImageJ software and in-laboratory developed plugins. Such resolution is sufficient to detect the appearance of high porosity zones (referred to as flaws in the following) with a size at least equal to the average particle size. For particle packing and microstructure investigation the samples were cross-sectioned, prepared by conventional metallographic methods and observed by optical microscopy (OM) and SEM operating in backscatter mode.

The OM and SEM images were analyzed in order to calculate the fractions of observed phases, including the relative density, ρ_r , of the partially sintered powder in central flaw-free zones. The relative density is defined as the volume (or area, assuming the material is isotropic) of solid phase divided by the total volume (or area). To quantify the volume of previously reported flaws, the following dimensionless parameter, called relative flaw volume, is defined:

$$V_{fr} = (V_{pt} - V_{pn}) / V_{pt} \quad (1)$$

where V_{pt} is the total pore volume of the filled structure and V_{pn} is the volume of the porosity of the flaw-free zone including normally packed particles. V_{pt} has been measured by saturating the filled structure with ethanol and V_{pn} has been calculated by weighting the mass of the filling powder and measuring the average packing density from OM cross-section images.

3. Results and discussion

3.1. The reference material microstructure

In Figure 2 the reference material is observed by OM in the as-received state and after either sintering cycle. This re-used powder has a spherical morphology and a similar size distribution as the powder received from ARCAM (Figure 2a). It was kept inside the chamber at elevated temperature around 700°C for several hours, which was sufficient for the development of acicular $\alpha + \beta$ microstructure inside it with appearance of misoriented submicronic α needles (dark phase on micrograph built in Figure 2a) [33].

After the LT cycle the general microstructure consists of partially sintered spherical powder with interparticle necks having a diameter less than 10 μm (Figure 2b). The relative density, ρ_r , deduced from the micrograph is 0.644, which is a little higher than the nominal tapped density. After the LT cycle (Figure 2b) the internal microstructure exhibits misoriented α plates with a size in the range 2-5 μm decorated with the β phase. The fraction of the α phase is measured to be $\sim 80\%$.

After the HT cycle (Figure 2c), interparticle necks have significantly grown, some of them reaching 50 μm diameter, and the relative density is $\rho_r = 0.71$. The internal microstructure is lamellar, with α lamellas having a width of 3-12 μm and the α -fraction being equal again to $\sim 80\%$. It indicates that an $\alpha + \beta$ equilibrium is attained during cooling below the β transus temperature.

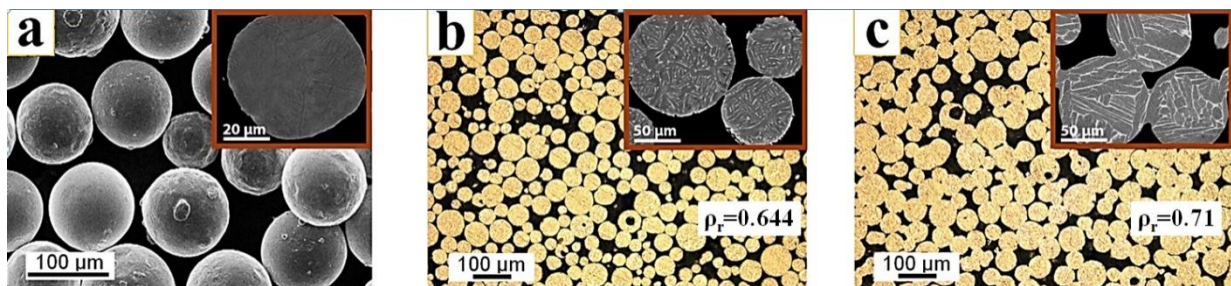


Fig. 2. Optical and SEM micrographs showing cross sections of representative microstructures of the reference material in the as-received state (a), after LT (b) and HT (c) cycles. In the built-in micrographs of the internal microstructure, the white zones are the β phase and the dark zones are the α - phase.

Рис. 2. Оптичні та SEM мікрофотографії, що демонструють перерізи представлених мікроструктур еталонного матеріалу в початковому стані (a), після циклів низько (LT) (b) та високотемпературної обробки HT (c). На мікрофотографіях внутрішньої мікроструктури, білі зони відповідають β -фазі, а темні — α -фазі.

3.2. The hybrid material microstructure

Figures 3a-c display virtual cross sections extracted from X-ray tomography images of the IP material in the AR state and after both sintering cycles. The relative density ρ_r is 0.56, 0.58 and 0.65 in the AR state, after 900°C sintering and after 1300°C sintering, respectively. It means that the particle packing in AR structure is much looser than the regular packing. Flaws are found below every inclined strut in AR state. As it can be seen from local 3D rendering (see the upper part of Figure 3) these flaws have a thickness around 130 μm for the sample in AR state and they are curved in accordance with the surface of the struts above them. Their average thickness has increased to 150 μm after LT treatment and to 350 μm after HT treatment. Meanwhile the relative flaw volume, V_{fr} , defined in Eq. 1 is 0.35, 0.37 and 0.51 in AR, LT and HT structures, respectively. These values point out on the large volume taken by flaws and the loss of homogeneity of the porous part of the hybrid structure.

The bottom parts of Figures 3a-c show details of the interface between the upper surfaces of the lower lattice struts and the porous parts of the hybrid structures. As it can be seen in Figure 3a, tiny necks with a few microns diameter can be found in these zones, which is due to the preheating at 700°C in the EBM machine chamber. After LT and HT sintering cycles these necks are growing in

diameter with size being similar to the interparticle necks developed during same thermal treatments of the reference material.

A very fine, basket-weaved, Widmännstatten-type microstructure is developed inside as-built lattices (see bottom part of Figure 3a). The observed α laths have an average width $\sim 0.5 \pm 0.2 \mu\text{m}$ similar to the microstructure reported in previous studies [19,34]. As it can be seen from Figures 1b,c the α -plates observed inside the sintered powder of hybrid structures and inside the printed lattice struts are identical to the ones observed in the reference material. It means that the thermal treatments not only yield the mechanical consolidation of the dense and porous parts of the hybrid structures, but also lead to the certain homogeneity of the microstructures developed inside these materials.

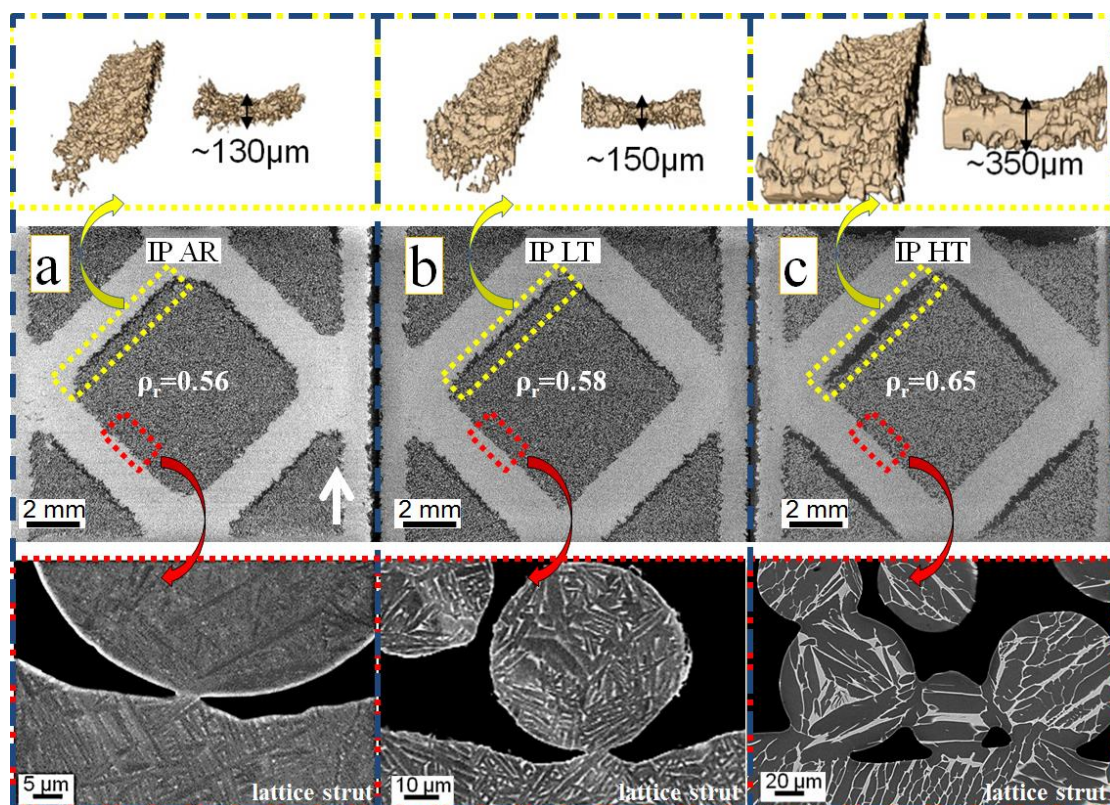


Fig. 3. Virtual cross sections of X-ray tomography images of IP produced structures and 3D rendering of flaws in AR state (a) and after LT (b) and HT (c) sintering cycles. White arrow indicates the build direction. The upper parts display the 3D rendering of flaws found below the inclined struts of lattice structures. The bottom parts show the microstructures inside the partially sintered particles and the printed lattice in the contact zones.

Рис. 3. Віртуальні поперечні перерізи на основі рентгенівської томографії структур заповнених в процесі друку (IP) і 3D-рендер дефектів в початковому стані (AR) (a) та після низько (LT) (b) та високотемпературного (HT) (c) циклу спікання. Біла стрілка вказує на напрям друку. На верхніх зображеннях приведено 3D-рендер дефектів поблизу похилих елементів внутрішніх ґраток. На нижніх зображеннях приведено мікроструктуру частково спечених порошочок і друкованої ґратки в контактній зоні.

In Figure 4 virtual cross sections of tomography images of the AP structures are presented. The relative density, ρ_r , is 0.63, 0.64, 0.7 in the AR state, after 900°C sintering and after 1300°C sintering, respectively. These values are very close to the ones found for the reference material, which proves that the AP process results in a dense packing and that the sintering course is not affected by the presence of the struts. No significant flaw is observed in the AR structure nor in the LT sintered one. However, slight packing faults are detected just below the upper and bottom strut junctions (see the dashed arrows in Figure 4a,b), which can be due to the difficulty to fill manually all the hardly

accessible zones. These packing faults resulted in a value $V_{fr} = 0.14$ for LT structure, which is 2.5 and 2.65 times lower than the respective values obtained for as-received and LT sintered IP-filled structures. After the HT cycle, needle-like flaws with thickness linearly increasing up to $250 \mu\text{m}$ is found under the upper parts of the inclined struts and the total flaw volume has got more significant ($V_{fr} = 0.36$).

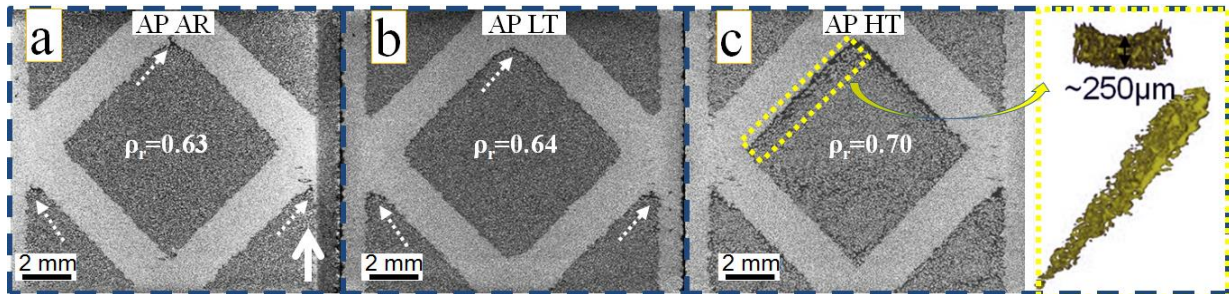


Fig. 4. Virtual cross sections of X-ray tomography images of AP-filled structures in AR state (a) and after LT (b) and HT (c) sintering cycles. The dashed arrows indicate the packing faults below upper and bottom strut junctions in as-received state and after LT sintering cycle. The 3D rendering of a flaw developed after HT sintering cycle is in the right built-in image.

Рис. 4. Віртуальні поперечні перерізи за даними рентгенівської томографії структур заповнених після друку (AP) в початковому стані (AR) (a) та після низько (LT) (b) та високотемпературного (HT) (c) циклу спікання. Біла стрілка вказує на напрям друку. Пунктирні лінії вказують на дефекти пакування в нижній і верхній зоні з'єднань елементів ґраток. На вбудованому зображенні з правого боку показано 3D-рендер дефекту, який утворився після високотемпературного спікання.

A comparison of Figures 3 and 4 clearly indicates the benefit of the manual powder filling. This method allows reaching the theoretical packing density of powder inside the printed boxes, leading to the better control of the partial sintering of the powder at low temperatures (sintering at $T/T_m(\text{solidus}) \approx 0.54$ leads to a densification of 1.5% in 1 hour). Hence, the best result in terms of defects was obtained when applying the LT profile to the AP filled structures (see Figure 4b).

Nevertheless, attention should be paid to the completeness of the filling procedure as some zones might be hardly accessible to the powder particles. We believe that such difficulties may be resolved by applying long-time vibrations on the open boxes over-filled with a given powder.

4. Conclusions

A method for fabricating Titanium alloy based dense-porous hybrid structures by coupling EBM printing of boxes with internal lattices and partial sintering of powder filled inside has been presented. Two different filling procedures and two sintering temperatures have been compared. It has been found that the faster procedure that consists in keeping the powder inherited from the EBM process inside the boxes has serious limitations: loose particle packing and formation of large defects below the inclined lattice struts and their further growth during sintering. In its turn, manual filling of the printed boxes after their complete de-powdering resulted in dense and defect-poor packing with good interfaces between the dense and porous parts of the hybrid structure. Formation of the lamellar structures with similar colonies of α -phase in the contact zones between porous and dense parts of hybrid structure has been displayed. The results of this study can be applied to fabricate mechanically reliable filters or heat exchangers as well as novel hybrid multimaterials with complex geometries.

References (in language original):

1. Lefebvre L. P., Banhart J., Dunand D. C. Porous metals and metallic foams: current status and recent developments //Advanced engineering materials. – 2008. – T. 10. – №. 9. – С. 775-787.

2. Sidambe A. T. Biocompatibility of advanced manufactured titanium implants—A review // *Materials*. – 2014. – Т. 7. – №. 12. – С. 8168-8188.
3. Wang X. et al. Topological design and additive manufacturing of porous metals for bone scaffolds and orthopaedic implants: A review // *Biomaterials*. – 2016. – Т. 83. – С. 127-141.
4. Oh I. H. et al. Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering // *Scripta Materialia*. – 2003. – Т. 49. – №. 12. – С. 1197-1202.
5. Dunand D. C. Processing of titanium foams // *Advanced engineering materials*. – 2004. – Т. 6. – №. 6. – С. 369-376.
6. Chino Y., Dunand D. C. Directionally freeze-cast titanium foam with aligned, elongated pores // *Acta Materialia*. – 2008. – Т. 56. – №. 1. – С. 105-113.
7. Dewidar M. M., Lim J. K. Properties of solid core and porous surface Ti–6Al–4V implants manufactured by powder metallurgy // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – Т. 454. – №. 1-2. – С. 442-446.
8. Jorgensen D.J., D.C. Dunand. Ti–6Al–4V with micro-and macropores produced by powder sintering and electrochemical dissolution of steel wires // *Mater. Sci. and Eng. A*. – 2010. – Т. 527. – С. 849-853.
9. Pereloma E.V., Savvakina D.G., Carman A., Gazder A.A., Ivasishin O.M. Microstructure development and alloying elements diffusion during sintering of near- β titanium alloys // *Key Eng. Mater.* – 2012. – Т.520. – С. 49-56.
10. Torres Y. et al. Development of porous titanium for biomedical applications: A comparison between loose sintering and space-holder techniques // *Materials Science and Engineering: C*. – 2014. – Т. 37. – С. 148-155.
11. Lee J. H. et al. Characterization and deformation behavior of Ti hybrid compacts with solid-to-porous gradient structure // *Materials & Design*. – 2014. – Т. 60. – С. 66-71.
12. Ahmadi S., Sadrnezhaad S. K. A novel method for production of foamy core compact shell Ti6Al4V bone-like composite // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Т. 656. – С. 416-422.
13. Murr L. E. et al. Metal fabrication by additive manufacturing using laser and electron beam melting technologies // *Journal of Materials Science & Technology*. – 2012. – Т. 28. – №. 1. – С. 1-14.
14. Krishna B. V., Bose S., Bandyopadhyay A. Low stiffness porous Ti structures for load-bearing implants // *Acta biomaterialia*. – 2007. – Т. 3. – №. 6. – С. 997-1006.
15. Yavari S. A. et al. Relationship between unit cell type and porosity and the fatigue behavior of selective laser melted meta-biomaterials // *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. – 2015. – Т. 43. – С. 91-100.
16. Furumoto T. et al. Permeability and strength of a porous metal structure fabricated by additive manufacturing // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2015. – Т. 219. – С. 10-16.
17. Heintz P., Mueller L., Koerner C., Singer R.F., Mueller F.A. Cellular Ti–6Al–4V structures with interconnected macro porosity for bone implants fabricated by selective electron beam melting // *Acta Biomater.* – 2008. – № 4. – С. 1536–1544.
18. Li S. J. et al. Influence of cell shape on mechanical properties of Ti–6Al–4V meshes fabricated by electron beam melting method // *Acta biomaterialia*. – 2014. – Т. 10. – №. 10. – С. 4537-4547.
19. Suard M. et al. Mechanical equivalent diameter of single struts for the stiffness prediction of lattice structures produced by Electron Beam Melting // *Additive Manufacturing*. – 2015. – Т. 8. – С. 124-131.
20. Cheng X.Y. et al. // *J.Mech. Behav. Biomed. Mater.* – 2012. – № 16. – С. 153–162.
21. Hernández-Nava E. et al. The effect of density and feature size on mechanical properties of isostructural metallic foams produced by additive manufacturing // *Acta Materialia*. – 2015. – Т. 85. – С. 387-395.
22. Tan X. et al. Graded microstructure and mechanical properties of additive manufactured Ti–6Al–4V via electron beam melting // *Acta Materialia*. – 2015. – Т. 97. – С. 1-16.

23. Galarraga H. et al. Effects of heat treatments on microstructure and properties of Ti-6Al-4V ELI alloy fabricated by electron beam melting (EBM) //Materials Science and Engineering: A. – 2017. – Т. 685. – С. 417-428.
24. Gaytan S. M. et al. Advanced metal powder based manufacturing of complex components by electron beam melting //Materials technology. – 2009. – Т. 24. – №. 3. – С. 180-190.
25. Ikeo N., Ishimoto T., Nakano T. Novel powder/solid composites possessing low Young's modulus and tunable energy absorption capacity, fabricated by electron beam melting, for biomedical applications //Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – Т. 639. – С. 336-340.
26. Nakano T. et al //Proceedings of the 13th World Conference on Titanium, John Wiley & Sons. – 2016. – New Jersey. – С. 1679-1683.
27. Niinomi M. Recent metallic materials for biomedical applications //Metall. Mater. Tran. A. – 2002. – № 33. – 477.
28. Shah R. K., Sekulic D. P. Fundamentals of heat exchanger design. – John Wiley & Sons, 2003.
29. Ryan G., Pandit A., Apatsidis D. P. Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications //Biomaterials. – 2006. – Т. 27. – №. 13. – С. 2651-2670.
30. Singh R. et al. Titanium foams for biomedical applications: a review //Materials Technology. – 2010. – Т. 25. – №. 3-4. – С. 127-136.
31. Salvo L. et al. Processing and structures of solids foams //Comptes Rendus Physique. – 2014. – Т. 15. – №. 8-9. – С. 662-673.
32. Deshpande V. S., Fleck N. A., Ashby M. F. Effective properties of the octet-truss lattice material //Journal of the Mechanics and Physics of Solids. – 2001. – Т. 49. – №. 8. – С. 1747-1769.
33. Sun Y., Aindow M., Hebert R. J. The effect of recycling on the oxygen distribution in Ti-6Al-4V powder for additive manufacturing //Materials at High Temperatures. – 2018. – Т. 35. – №. 1-3. – С. 217-224.
34. Martin G. et al. Coupling electron beam melting and spark plasma sintering: A new processing route for achieving titanium architected microstructures //Scripta Materialia. – 2016. – Т. 122. – С. 5-9.

References:

1. Lefebvre L. P., Banhart J., Dunand D. C. (2008). Porous metals and metallic foams: current status and recent developments. *Advanced engineering materials*, 10(9), 775-787.
2. Sidambe A. T. (2014). Biocompatibility of advanced manufactured titanium implants—A review. *Materials*, 2014, 7(12), 8168-8188.
3. Wang X. et al. (2016). Topological design and additive manufacturing of porous metals for bone scaffolds and orthopaedic implants: A review. *Biomaterials*, 83, 127-141.
4. Oh I. H. et al. (2003). Mechanical properties of porous titanium compacts prepared by powder sintering. *Scripta Materialia*, 49(12), 1197-1202.
5. Dunand D. C. (2004). Processing of titanium foams. *Advanced engineering materials*, 6(6), 369-376.
6. Chino Y., Dunand D. C. (2008). Directionally freeze-cast titanium foam with aligned, elongated pores. *Acta Materialia*, 56(1), 105-113.
7. Dewidar M. M., Lim J. K. (2008). Properties of solid core and porous surface Ti-6Al-4V implants manufactured by powder metallurgy. *Journal of Alloys and Compounds*, 454(1-2), 442-446.
8. Jorgensen D. J., Dunand D. C. (2010). Ti-6Al-4V with micro-and macropores produced by powder sintering and electrochemical dissolution of steel wires. *Mater. Sci. and Eng. A*, (527), 849-853.
9. Pereloma E. V., Savvakina D. G., Carman A., Gazder A. A., Ivasishin O. M. (2012). Microstructure development and alloying elements diffusion during sintering of near- β titanium alloys. *Key Eng. Mater.*, 520, 49-56.

10. Torres Y. et al. (2014). Development of porous titanium for biomedical applications: A comparison between loose sintering and space-holder techniques. *Materials Science and Engineering*, 37, 148-155.
11. Lee J. H. et al. (2014). Characterization and deformation behavior of Ti hybrid compacts with solid-to-porous gradient structure. *Materials & Design*, 60, 66-71.
12. Ahmadi S., Sadrnezhaad S. K. (2016). A novel method for production of foamy core compact shell Ti6Al4V bone-like composite. *Journal of Alloys and Compounds*, 656, 416-422.
13. Murr L. E. et al. (2012). Metal fabrication by additive manufacturing using laser and electron beam melting technologies. *Journal of Materials Science & Technology*, 28(1), 1-14.
14. Krishna B. V., Bose S., Bandyopadhyay A. (2007). Low stiffness porous Ti structures for load-bearing implants. *Acta biomaterialia*, 3(6), 997-1006.
15. Yavari S. A. et al. (2015). Relationship between unit cell type and porosity and the fatigue behavior of selective laser melted meta-biomaterials. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 43, 91-100.
16. Furumoto T. et al. (2015). Permeability and strength of a porous metal structure fabricated by additive manufacturing. *Journal of Materials Processing Technology*, 219, 10-16.
17. Heintl P., Mueller L., Koerner C., Singer R.F., Mueller F.A. (2008). Cellular Ti-6Al-4V structures with interconnected macro porosity for bone implants fabricated by selective electron beam melting. *Acta Biomater*, 4, 1536-1544.
18. Li S. J. et al. (2014). Influence of cell shape on mechanical properties of Ti-6Al-4V meshes fabricated by electron beam melting method. *Acta biomaterialia*, 10(10), 4537-4547.
19. Suard M. et al. (2015). Mechanical equivalent diameter of single struts for the stiffness prediction of lattice structures produced by Electron Beam Melting. *Additive Manufacturing*, 8, 124-131.
20. Cheng X.Y. et al. (2012). *J.Mech. Behav. Biomed. Mater*, 16, 153-162.
21. Hernández-Nava E. et al. (2015). The effect of density and feature size on mechanical properties of isostructural metallic foams produced by additive manufacturing. *Acta Materialia*, 85, 387-395.
22. Tan X. et al. (2015) Graded microstructure and mechanical properties of additive manufactured Ti-6Al-4V via electron beam melting. *Acta Materialia*, 97, 1-16.
23. Galarraga H. et al. (2017). Effects of heat treatments on microstructure and properties of Ti-6Al-4V ELI alloy fabricated by electron beam melting (EBM). *Materials Science and Engineering: A*, 685, 417-428.
24. Gaytan S. M. et al. (2009). Advanced metal powder based manufacturing of complex components by electron beam melting. *Materials technology*, 24 (3), 180-190.
25. Ikeo N., Ishimoto T., Nakano T. (2015). Novel powder/solid composites possessing low Young's modulus and tunable energy absorption capacity, fabricated by electron beam melting, for biomedical applications. *Journal of Alloys and Compounds*, 639, 336-340.
26. Nakano T. et al (2016). Proceedings of the 13th World Conference on Titanium, John Wiley & Sons, *New Jersey*, 1679-1683.
27. Niinomi M. (2002). Recent metallic materials for biomedical applications. *Metall. Mater. Tran. A*, 33, 477.
28. Shah R. K., Sekulic D. P. (2003). Fundamentals of heat exchanger design. – *John Wiley & Sons*.
29. Ryan G., Pandit A., Apatsidis D. P. (2006). Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications. *Biomaterials*, 27(13), 2651-2670.
30. Singh R. et al. (2010). Titanium foams for biomedical applications: a review. *Materials Technology*, 25(3-4), 127-136.
31. Salvo L. et al. (2014). Processing and structures of solids foams. *Comptes Rendus Physique*, 15(8-9), 662-673.
32. Deshpande V. S., Fleck N. A., Ashby M. F. (2001). Effective properties of the octet-truss lattice material. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 49(8), 1747-1769.

33. Sun Y., Aindow M., Hebert R. J. (2018). The effect of recycling on the oxygen distribution in Ti-6Al-4V powder for additive manufacturing. *Materials at High Temperatures*, 35(1-3), 217-224.

34. Martin G. et al. (2016). Coupling electron beam melting and spark plasma sintering: A new processing route for achieving titanium architected microstructures. *Scripta Materialia*, 122, 5-9.

О. Ю. Ляшенко

аспірант, Університет Гренобль Альпи, Національний центр наукових досліджень,
Гренобльський технологічний інститут, SIMAP, 38000 Гренобль, Франція
dr.oleksii.liashenko@gmail.com

Д. Бувар

професор, Університет Гренобль Альпи, Національний центр наукових досліджень,
Гренобльський технологічний інститут, SIMAP, 38000 Гренобль, Франція
didier.bouvard@grenoble-inp.fr

Р. Дендівель

професор, Університет Гренобль Альпи, Національний центр наукових досліджень,
Гренобльський технологічний інститут, SIMAP, 38000 Гренобль, Франція
remy.dendievel@phelma.grenoble-inp.fr

ВИРОБНИЦТВО ГІБРИДНИХ СТРУКТУР ЗА ДОПОМОГОЮ ЧАСТКОВОГО СПІКАННЯ ПОРОШКІВ TI-6AL-4V У ЕЛЕКТРОННО НАПИЛЕНИХ ГРАТКАХ

Анотація. *Продемонстровано новий підхід поєднання технології пошарового друку металу з традиційними методами порошкової металургії для виготовлення щільних гібридних структур зі складною геометрією та контрольованою пористістю. Досліджено критичні ефекти процедури заповнення об'ємних структур надрукованих за допомогою плавлення порошку електронним пучком. Описані наявність дефектів в упаковці порошку та їх еволюція під час різних циклів спікання. Ручне заповнення друкованих коробів після повного видалення порошку забезпечує бездефектну структуру з бездефектним інтерфейсом між щільною та пористою частинами гібридної структури.*

Ключові слова: технологія пошарового друку металом, контрольоване спікання, гібридні структури, титанові сплави, мікроструктура.

*Одержано редакцією 01.10.2020
Прийнято до друку 08.11.2020*

ORCID: 0000-0001-7669-1424

A. A. Panchenko

Masters Degree, PhD student, lab assistant,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
panchenko9b@gmail.com

ORCID: 0000-0002-9165-9649

B. F. Minaev

Dr. Sci. Degree, Professor,
Head of Chemistry and Nanomaterial Science Department,
Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Ukraine,
bfmin43@ukr.net

ORCID: 0000-0001-9318-1661

V. A. Minaeva

PhD, Assistant Professor,
Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Ukraine,
minaeva@cdu.edu.ua

УДК 544.163.3

PACS (82.50.-m, 03.65.-w, 03.67.-a)

DOI: 10.31651/2076-5851-2020-1-26-33

**QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS
OF THE ACRIDONE-2,2'-DINAPHTHYLAMINE DERIVATIVE
AS AN EMITTER FOR OLED WITH THE THERMALLY-ACTIVATED
DELAYED FLUORESCENCE**

Electronic structure of the recently synthesized molecule in the ground and excited states of the N-methylacridone derivative is calculated by the PM3 self-consistent field method with geometry optimization. Calculations show that the molecule is non-symmetric in the ground state and a strong asymmetric distortion is predicted for the excited triplet state. This explains a long vibrational progression in the emission spectra and the low external quantum efficiency of the fabricated organic light emitting diode based on this compound.

Keywords: thermally-activated delayed fluorescence, vibronic displacement, acridones, OLED architecture and interface, spin-orbit coupling, self-consistent field.

1. Introduction

Organic materials in the form of polymers, nano-clusters and small molecules can be usually treated as semiconductors. Because of the presence of variable conjugated C=C and C=X bonds (X represent mainly N and O as heteroatoms in the conjugation chain), organic semiconductors typically have intense absorption and emission spectra in UV and visible range. In principle, they are typical insulators since the charge carriers are provided by electrode injection or doping [1,2]. In comparison with GaAs these organic materials have considerable advantages in nanoelectronics because of easy tuning by modification of chemical structure, mechanical flexibility and low-cost fabrication [2]. Thus, organic semiconductors are widely implemented as a useful alternative to inorganic materials in light-emitting diodes, field-effect transistors and other devices of opto-electronics. They are especially suitable for flat displays as well as lighting sources in the form of organic light-emitting diode (OLED). The search for new efficient organic materials for OLEDs is still a growing challenge in organic synthesis, photophysics and quantum theory [2]. This paper is devoted to theoretical calculation and spectral analysis of synthetic and photophysical results obtained in Ref. [1] aimed to provide efficient OLED fabrication.

2. Results and discussion

The authors of Ref. [1] have presented recently an interesting synthesis of A-D-A type compound in order to implement it as a thermally-activated delayed fluorescence (TADF) material in OLEDs. Acridone, known also as acridine-9-one, was used as a starting reactant together with 2,2'-dinaphthylamine [1]. At the first glance, the synthesized compound **1** seems to be a symmetric molecule if the dihedral angle CCNC between two naphthalene moieties would be equal each other. In this case, the N-O axis could be an axis of the C_2 type and determine the reflection plane. The authors of Ref. [1] have not presented neither structural analysis of the new compound **1** nor any quantum chemical calculations of this molecule.

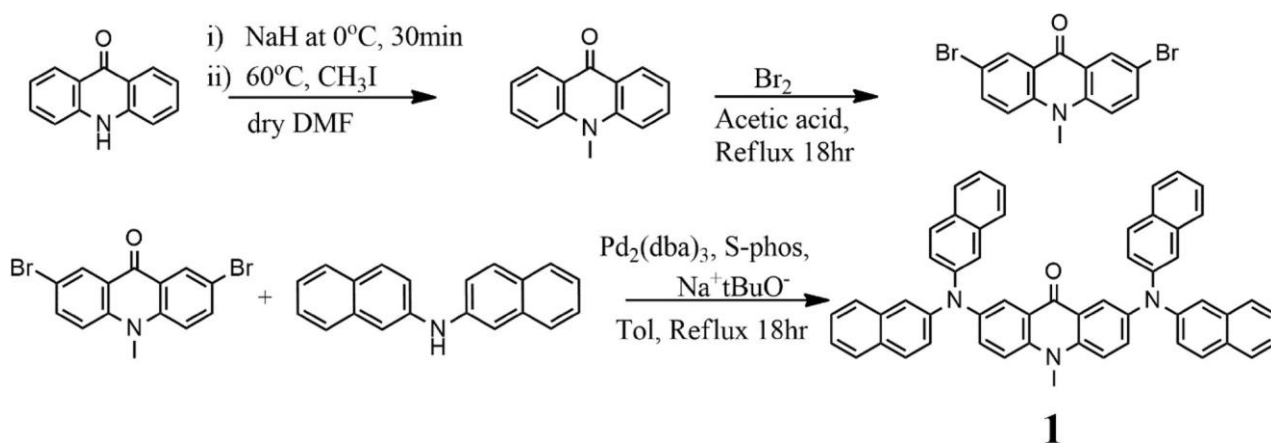


Fig. 1. The scheme of synthesis of compound **1** of the A-D-A type presented in Ref. [1] as a thermally-activated delayed fluorescence (TADF) material.

Рис. 1. Схема синтезу сполуки **1** типу А-D-A, представлена в посиланні [1] у вигляді термічно-активованого матеріалу із затримкою флуоресценції.

Being interesting in the general OLED architecture and its interface arrangement [2,3] we have performed semiempirical self-consistent field (SCF) calculations of the structure and spectral properties of compound **1** in the framework of PM3 approach [4–5]. The scheme of synthesis of acridone (acceptor) - naphthylamine (donor) derivative, denoted as compound **1** and being presented by the authors of Ref. [1], is shown in Fig. 1. They have measured the absorption and emission spectra of compound **1** and kinetics of TADF depending on solvent and aggregation properties in solid films. The compound **1** is a fluorescent molecule as a typical organic chromophore with the lowest excited singlet (S_1) state of $\pi\pi^*$ type; it emits in the green region with 560 nm at the maximum of fluorescence band in acetonitrile, Fig. 2. (A) [1]. Thus, the energy gap between the ground singlet state (S_0) and the lowest excited S_1 state is estimated to be 2.21 eV. Our calculation with PM3 method of configuration interaction (CI) for 140 single-excited state functions provides for the vertical S_0 - S_1 transition much higher energy excitation equals to 3.85 eV, Table 1. The transition is very intense with the calculated oscillator strength $f = 0.929$ being in a good agreement with experimental absorption and excitation spectrum (Fig. 2a).

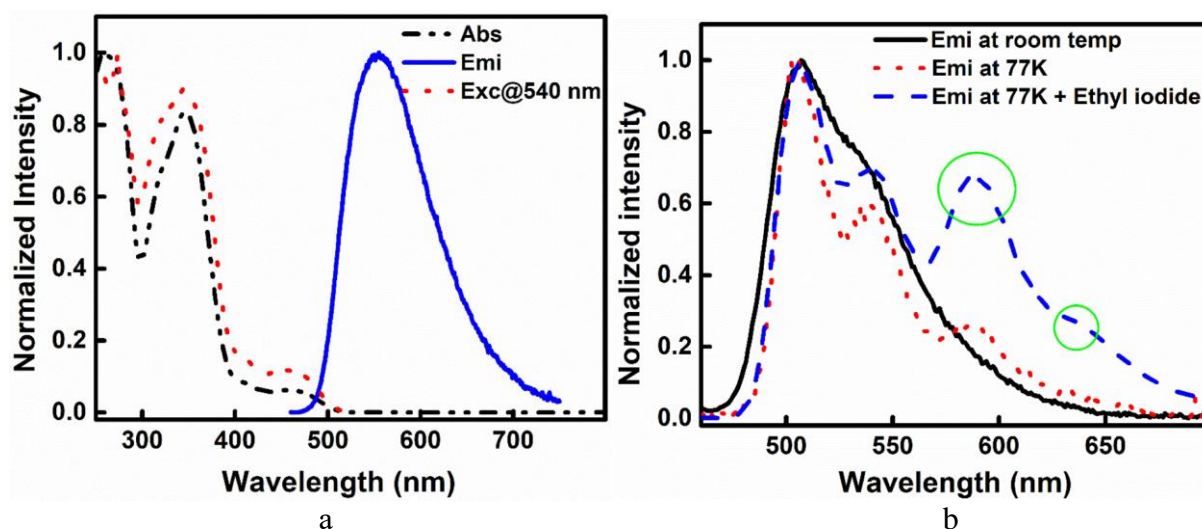


Fig. 2. (a). Absorption (dash-dotted black curve), emission (blue) and excitation (dotted curve) spectra of compound **1** in solvent (acetonitrile) [1]. Excitation spectrum is induced by 540 nm. (b). Emission spectra in methyl tetrahydrofuran solvent at 297 K (black curve), at 77 K (dotted curve) and at 77K with addition of ethyl iodide (10% v/v) in the solvent (dashed curve with circles).

Рис. 2. (а). Спектри поглинання (пунктирна чорна крива), випромінювання (синій) та збудження (пунктирна крива) сполуки **1** у розчиннику (ацетонітрил) [1]. Спектр збудження індукується 540 нм. (б). Спектри випромінювання в розчиннику метилтетрагідрофурану при 297 К (чорна крива), при 77 К (пунктирна крива) та при 77 К з додаванням етилідиду (10% об. / Об.) у розчиннику (пунктирна крива з колами).

The authors of Ref. [1] have estimated the energy gap between the charge-transfer singlet and triplet states as being found 0.3 eV. Such small energy gap S_1-T_1 was considered as the reason for TADF observation, since the small ΔE_{S-T} gap is usually an important criterium for TADF emission to take place in a molecule [2]. The authors have studied the detailed photophysics, presented in Fig. 2. (B) and the transient lifetime measurements at different temperature and solvents. They observed a large increase in fluorescence lifetime on purging with nitrogen, as being compared with emission in the air-saturated solution [1]. This indicates an involvement of the triplet T_1 state in the observed emission and authors [1] ascribed it to TADF effect. It is difficult to understand why the authors of Ref. [1] always discuss an emission at 550 nm, though such particular wavelength is not seen in Fig. 2 as any particular feature in the emission spectra. The emission of compound **1** in methyl THF liquid solvent at room temperature and in solid glass at 77K indicates the clear vibronic progression. The observed delay of 0.07 ms [1] corresponds to the delayed fluorescence of the E-type activated at room temperature in air-saturated acetonitrile [3]. The lifetime of TADF was found to be 0.176 ms in nitrogen purged solvent [1]. Applications of TADF materials in OLED technology has received big attention recently [2,3] since such materials utilise the triplet excitons which helps in increasing internal quantum efficiency (IQE) of OLED device. Air-saturated OLED based on compound **1** in emitting layer was fabricated and its intensity was found to be as high as 17,000 Cd/m² at the current 25 mA/cm² [1] being comparable to the other known OLEDs using the TADF phenomena [2]. Our quantum-chemical calculations shed a new light on results of Ref. [1] and provide their alternative interpretation.

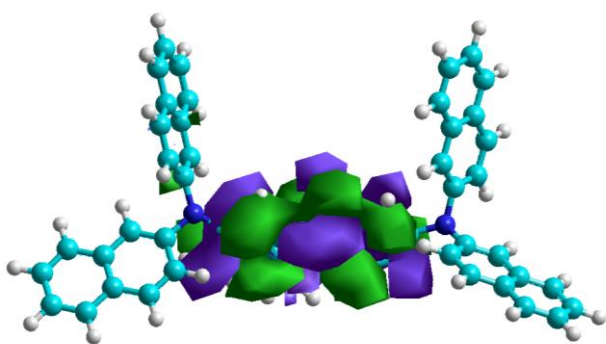


Fig. 3. LUMO (138 MO) of compound 1.
Рис. 3. LUMO (138 MO) сполуки 1.

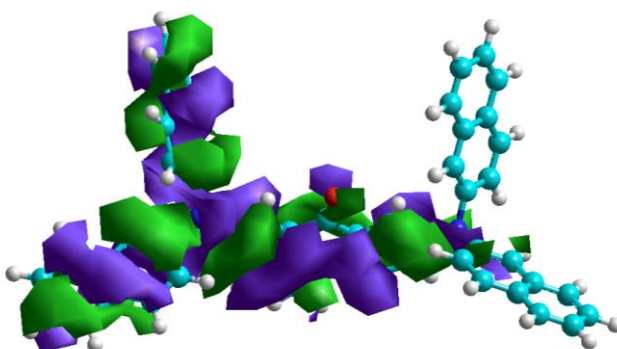


Fig. 4. HOMO (137 MO) of compound 1.
Рис. 4. HOMO (137 MO) сполуки 1.

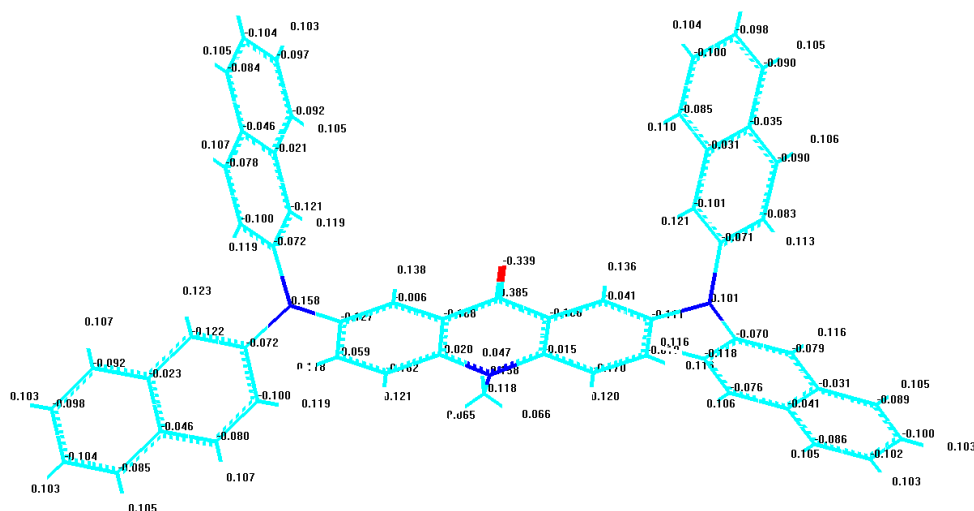


Fig. 5. Atomic charge distribution in the acridone dinaphthylamine derivative 1 ground state.
Рис. 5. Розподіл атомного заряду в основному стані похідного акридону динафтиламіну.

The PM3 geometry optimization in the ground singlet state (S_0) shows that the molecule is non-symmetrical. The highest occupied molecular orbital (HOMO) clearly demonstrates the absence of the left-right symmetry (Fig. 4), though the lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) is found to be more symmetrical (Fig. 3). The atomic charge distribution (in the electron charge units) in Fig. 5 indicates the electronic densities in the left and right part of acridone moiety are different including nitrogen atom links with 2,2'-dinaphthylamine moieties. Both nitrogen atoms have positive charges as well as the whole dinaphthylamine parts; thus it is difficult to consider them as acceptors. At the same time, the acridone moiety bears some excess of negative charges and the whole structure could be treated better as the D–A–D type of compound. The left and right N atoms have very different charges (0.158 and 0.101, respectively). The same inequality concerns the N–C bond lengths. In the left part they are shorter by about 0.01 Å. Geometry optimization of the triplet excited T_1 state by the spin unrestricted Hartree-Fock (UHF) method predicts much more distortion in the left-right symmetry. Now the left N–C link is equal 1.41 Å and the right link is 1.47 Å. Similar difference in distortion of the left and right acridone rings can be mentioned in favor of the anti quinoid structure in the left ring. Not very much distortion is observed in the naphthalene rings. These peculiarities of the optimized geometry in the T_1 excited state are consistent with the spin density distribution (Fig. 6) which is characterized by strong asymmetry.

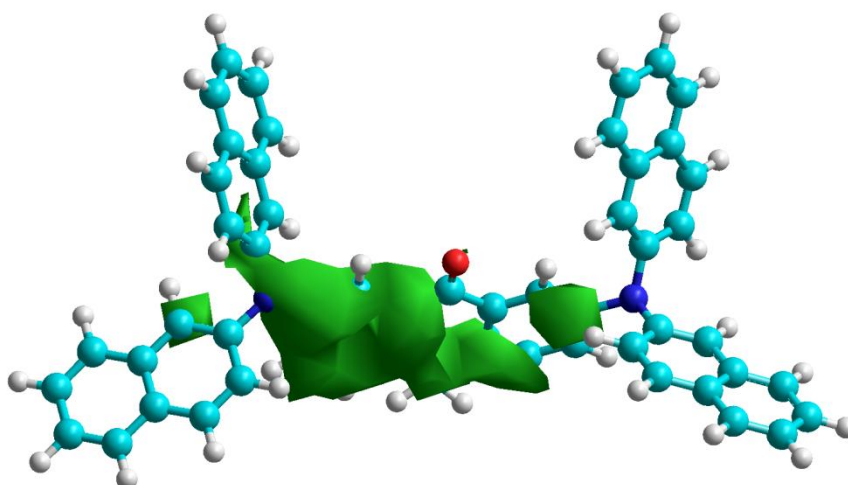


Fig. 6. Spin density distribution in the triplet excited state at the optimized T_1 geometry.
Рис. 6. Розподіл густини спіна в триплетному збудженому стані за оптимізованої геометрії T_1 .

One can see from Fig. 6 that the spin density in the triplet excited T_1 state is strongly localized in the left part of the acridone moiety. These results of geometry optimization by the UHF method for the triplet excited T_1 state are rather different from the vertical CI calculation at the S_0 optimized structure. The UHF method gives the 0-0 transition energy for ΔE_{S-T} gap equal to 1.42 eV; much lower than 2.99 eV for the vertical $S_0 \rightarrow T_1$ transition in Table 1. Even the orbital nature of the T_1 state is different as being predicted by these two methods.

Table 1.

The vertical absorption spectrum obtained by CI calculation at the S_0 optimized geometry; f – oscillator strength (dimensionless), λ – wavelength, μ – dipole moment.

Таблиця 1.

Вертикальний спектр поглинання, отриманий розрахунком CI за оптимізованої геометрії S_0 ; f - сила осцилятора (безрозмірна), λ - довжина хвилі, μ - дипольний момент.

Excited state	E, eV	λ , nm	f	Wave function	μ , Debye
T_1	2.99	414.7	0	[134→141]	3.4
S_1	3.85	321.6	0.929	137→140	4.1
S_2	4.06	305.5	0.166	137→139	5.3
S_3	4.09	303.0	0.422	137→138	7.0
S_4	4.30	288.0	0.362	135→138	4.7
S_6	4.51	274.8	0.751	134→141	4.1
S_9	5.03	246.4	0.799	133→135	7.7

Excitation (134→141) of the T_1 state in Table 1 corresponds to molecular orbitals localized in the right side of the molecule **1**. Thus, geometry optimization by the UHF method provides another triplet state as the first excited T_1 one. The results of Table 1 provide a good agreement with absorption spectrum given in Fig. 2a. The weak and wide violet absorption band at 400-440 nm, Fig. 2a) corresponds to spin-forbidden vertical $S_0 \rightarrow T_1$ transition at 414.7 nm (Table 1). The unplanar structure of the whole molecule produces σ - π mixture of orbitals localized in the region of C-N links between chromophore, which is typical for HOMO 137 (Fig. 4) and other orbitals like 134-141. Such σ - π mixing is responsible for increase of spin-orbit coupling (SOC) between S and T states, which removes the spin prohibition for $S_0 \rightarrow T_1$ transition [2]. This first absorption band is observed in the visible region as a wide feature; the width can be explained by a large geometry distortion upon $S_0 \rightarrow T_1$ excitation. It is important that the first $S_0 \rightarrow S_1$ transition is predicted by CI calculation as

the most intense absorption band ($f=0.929$, Table 1); thus, the weak wide feature at 414 nm can be ascribed only to $S_0 \rightarrow T_1$ transition. The twist at 305-303 nm, Fig. 2 (A), is also well reproduced by our calculation (Table 1) as well as intense UV absorption at wavelengths <275 nm.

The $S_0 \rightarrow S_3$ transition at 303 nm represents HOMO-LUMO excitation (137 \rightarrow 138), Table 1. From Figures 3 and 4 one can see that it includes a big portion of charge transfer from the left dinaphthylamine moiety to the central acridone part with simultaneous internal excitation of the electronic cloud in the center. That is why the S_3 state has a relatively large dipole moment (7 D), while the ground S_0 state shows only 3.55 D. Many other excited states have rather similar dipole moments. Thus, it is difficult to assign them to charge-transfer states. In particular, the fluorescent S_1 state have the dipole moment not very different from the ground state. Upon geometry optimization the dipole moments of the S_1 and T_1 states are only slightly increased (up to 3.7 D).

After $S_0 \rightarrow S_1$ excitation the molecule undergoes a fast and strong geometry distortion to the S_1 state equilibrium; thus, its fluorescence is shifted to the red region and corresponds mainly to the 0-0 transition in emission. Equilibrium of the S_1 state is distorted similar to the triplet one. This explains the wide form of emission band with a maximum at about 560 nm in acetonitrile, Fig. 2a. The polar solvent enhances the distorted bond lengths because of their environment-induced polarization. In methyl THF the distortion is not so big as in acetonitrile, and the red Stocks shift for emission (509 nm) is not so large, Fig. 2b. This emission in solid THF solvent at 77K can also be ascribed to fluorescence with 0-0 band at 509 nm and vibronic 0-1 satellite at 541 nm, Fig. 2b. The vibrational interval is equal to 1160 cm^{-1} corresponds to CCH bending frequency. But, an additional peak at 587 nm in solid THF glass is not a vibronic progression. This is a new $T_1 \rightarrow S_0$ emission, since vibrational interval could be too big (1418 cm^{-1}) in the case of the same CCH vibration progression.

In the glass with ethyl iodide admixture at 77K the additional emission peak at 587 nm is much more enhanced, Fig. 2b. This is explained by the well-known external heavy atom (EHA) effect because iodide in solvent provides enhancement of SOC in organic chromophores and increases, transition dipole moment of the $T_1 \rightarrow S_0$ transition [2,3]. The EHA can also increase the intersystem crossing $S_1 \rightarrow T_1$ rate and additionally enhance phosphorescence emission at Fig. 2b in the dashed curve. Thus, the emission in solid THF solvent at 77K can be ascribed to phosphorescence in both cases, with and without EHA effect, Fig. 2b. It consists of 0-0 band at 587 nm and vibronic 0-1 satellite at 638 nm. The new vibronic interval 1363 cm^{-1} in phosphorescence spectrum is higher than that in fluorescence (1161 cm^{-1}). This is quite natural since the $S_1 \rightarrow S_0$ and $T_1 \rightarrow S_0$ transitions have completely different origins for their radiative activity [3].

For the optimized S_0 and T_1 structures the $\Delta E_{(S_0-T_1)}$ energy gap is calculated to be 32.8 kcal/mol (1.43 eV). The UHF PM3 method is known to underestimate these $\Delta E_{(S_0-T_1)}$ values [6,7]. This comment is consistent with the observed fluorescence and phosphorescence spectra in Fig. 2b. The small $\Delta E_{(S_1-T_1)}$ energy gap of about 0.3 eV at the optimized S_1 and T_1 equilibrium geometries is in a good agreement with the measurements of Ref. [1]. The calculated radiative lifetime of fluorescence (with the observed wave length) is equal 5 ns in acetonitrile and 5.8 ns – in methyl THF. These estimations are in a reasonable agreement with experimental measurement: 6.9 ns in a neutral Hexane [1]. The delayed fluorescence lifetime (0.176 ms) definitely corresponds to TADF emission being 300000 times longer.

The studied fabricated OLED was composed of all typical layers and components ITO/PEDOT:PSS/NPD/1/BPhen/LiF/Al [1,2]. The hole blocking layer 4,7-Diphenyl-1,10-phenanthroline (BPhen) was placed after the emissive layer of compound **1** closer to the aluminium cathode in order to confine the excitons in the emissive layer. As a hole injecting layer was used poly(3,4-ethylenedioxythiophene) polystyrene sulfonate (PEDOT:PSS). A well-known N,N'-di-(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (NPD) as a hole transporting layer [2] was implemented. Indium-Tin-Oxide (ITO) catode and LiF as electron injector are used as usual traditional components [1,2]. The calculated properties of compound **1** correspond well to a high quality of fabricated OLED with efficient TADF emission [1].

3. Conclusions

Electronic structure of the ground and excited states of the N-methylacridone-di(2,2'-dinaphthylamine) molecule is studied by geometry optimization in the framework of semiempirical self-consistent field method. The molecule represents the A-D-A type compound, where acridone moiety is a donor (D) and naphthylamine is an acceptor (A) of electron density, according to classification of the authors of ref. [1], whose who synthesized this compound and used it for OLED fabrication. Our calculations show that the A-D-A type classification does not fully correspond to the electron density distribution and the molecule is not symmetric. This asymmetry strongly increased in the first excited triplet (T_1) and singlet (S_1) states. Thus, the vertical $S_0 \rightarrow S_1$ excitation is predicted with too high energy and 0-0 transition – with too low excitation energy. Strong distortion in excited states explains the Stocks shift and vibronic progression in the luminescence spectra and its temperature and solvent dependence.

References (in language original):

1. Awasthi A. A., Gupta N., Siddiqui Q. T., Parab P., Palit D. K., Bose S., Agarwal N. Synthesis of acridone-naphthylamine derivative and its thermallyactivated delayed fluorescence studies for application in OLEDs / A. A. Awasthi, N. Gupta, Q. T. Siddiqui, P. Parab, D. K. Palit, S. Bose, N. J. Agarwal // *Chem. Sci.* – 2019. – Vol. 131. – P. 94.
2. Minaev B., Baryshnikov G., Agren H. Principles of phosphorescent organic light emitting devices / B. Minaev, G. Baryshnikov, H. Agren // *Physical Chemistry Chemical Physics.* – 2014. – Vol. 16, № 5. – P. 1719–1758.
3. Baryshnikov G., Minaev B, Agren H. Theory and calculation of the phosphorescence phenomenon / G. Baryshnikov, B. Minaev, H. Ågren // *Chem. Rev.* – 2017. – Vol. 117. – P. 6500–6537.
4. Stewart J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods I. Method / J. J. P. Stewart // *J. Comput. Chem.* – 1989. – Vol. 10. – P. 209–220.
5. Stewart J. J. P. Optimization of parameters for semiempirical methods II. Applications / J. J. P. Stewart // *J. Comput. Chem.* – 1989. – Vol. 10. – P. 221–264.
6. Baryshnikov G. V., Minaev B. F., Minaeva V. A. Quantum-chemical study of the structure and optical properties of sensitized dyes of an indoline-thiazolidine series / G. V. Baryshnikov, B. F. Minaev, V. A. Minaeva // *Optics and Spectroscopy.* – 2010. – Vol. 108, № 1. – P. 16–22.
7. Bucinskas A., Ivaniuk K., Baryshnikov G. Can attachment of *tert*-butyl substituents to methoxycarbazole moiety induce efficient TADF in diphenylsulfone-based blue OLED emitters? / A. Bucinskas, K. Ivaniuk, G. Baryshnikov // *Organic Electronics.* – 2020. – Vol. 86. – P. 105894.

References:

1. Awasthi A. A., Gupta N., Siddiqui Q. T., Parab P., Palit D. K., Bose S., Agarwal N. (2019). Synthesis of acridone-naphthylamine derivative and its thermallyactivated delayed fluorescence studies for application in OLEDs. *Chem. Sci.*, 131, 94.
2. Minaev B., Baryshnikov G., Agren H. (2014). Principles of phosphorescent organic light emitting devices. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(5), 1719–1758.
3. Baryshnikov G., Minaev B, Agren H. (2017). Theory and calculation of the phosphorescence phenomenon. *Chem. Rev.*, 117, 6500–6537.
4. Stewart J. J. P. (1989). Optimization of parameters for semiempirical methods I. *Method. J. Comput. Chem.*, 10, 209–220.
5. Stewart J. J. P. (1989). Optimization of parameters for semiempirical methods II. Applications. *J. Comput. Chem.*, 10, 221–264.
6. Baryshnikov G. V., Minaev B. F., Minaeva V. A. (2010). Quantum-chemical study of the structure and optical properties of sensitized dyes of an indoline-thiazolidine series. *Optics and Spectroscopy*, 108(1), 16–22.
7. Bucinskas A., Ivaniuk K., Baryshnikov G. (2020). Can attachment of *tert*-butyl substituents to methoxycarbazole moiety induce efficient TADF in diphenylsulfone-based blue OLED emitters. *Organic Electronics*, 86, 105894.

О. О. Панченко

Магістр, аспірант, лаборант,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
Черкаси, Україна, panchenko9b@gmail.com

Б. П. Мінаєв

Доктор хім. наук, професор
завідувач кафедри хімії та наноматеріалознавства,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
Черкаси, Україна, bfmin43@ukr.net

В. О. Мінаєва

Кандидат хім. наук, доцент
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
Черкаси, Україна, minaeva@cdu.edu.ua

**КВАНТОВО-ХІМІЧНІ РОЗРАХУНКИ
ПОХІДНОГО АКРИДОН-2,2'-ДИНАФТИЛАМІНУ ЯК ЕМІТЕР ДЛЯ ОЛЕДІВ З
ТЕРМОАКТИВОВАНОЮ ЗАТРИМАНОЮ ФЛЮОРЕСЦЕНЦІЄЮ**

Анотація. Електронна структура нещодавно синтезованої молекули похідного N-метилакридону в основному та збудженому станах розраховується методом самоузгодженого поля РМЗ з оптимізацією геометрії. Розрахунки показують, що молекула несиметрична в основному стані, і для збудженого триплетного стану прогнозується сильне асиметричне спотворення. Це пояснює тривалий вібраційний прогрес у спектрах випромінювання та низьку зовнішню квантову ефективність виготовленого органічного світлодіода на основі цієї сполуки.

Ключові слова: термічно активована затримана флуоресценція, вібронне переміщення, акридони, архітектура та інтерфейс OLED, спин-орбітальна взаємодія, самоузгоджене поле.

Одержано редакцією 21.07.2020
Прийнято до друку 18.09.2020

Богорш А. Т.

Доктор физ.-мат. наук, профессор кафедры прикладной физики,
Физико-технический институт НТУУ «КПИ», Киев, Украина,

ORCID 0000-0002-5752-4417

Шматко И. О.

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

ORCID 0000-0002-5055-9051

Шматко О. А.

Доктор техн. наук, профессор, главный научный сотрудник
Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины, Киев, Украина
igorshmatko989@gmail.com

УДК 536.7

PACS 02.30.-f, 45.50.Jf, 45.70.Vn, 68.08.-p

DOI: 10.31651/2076-5851-2020-1-34-43

О ПАРАМЕТРАХ ДИФFUЗИИ В СИСТЕМЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫЙ ЖИДКОСТНЫЙ РАСТВОР-ТВЕРДОЕ ТЕЛО

В обзоре приведены обобщения теоретического описания процессов массопереноса на поверхности раздела «жидкостный раствор - твердое тело» (ЖР – ТТ), предложенных Л.Онзагером для рассмотрения взаимосвязанных необратимых процессов в анизотропных средах. Целью обзора есть описание физических основ теоретического анализа процессов массопереноса на поверхности раздела «жидкостный раствор - твердое тело» (ЖР – ТТ) в случае рассмотрения многокомпонентных жидких и твердых растворов, наличия в модельных системах как обычных растворов, так и электролитов, рассмотрения массопереноса в пористых системах на основе обобщения теории Онзагера.

Ключевые слова: диффузия, поверхность раздела, многокомпонентный жидкостный раствор, массоперенос, теория термоэлектрических явлений Томсона, теория Гельмгольца, термодинамика необратимых процессов.

1. Введение

Физические основы теоретического анализа процессов массопереноса на поверхности раздела «жидкостный раствор - твердое тело» (ЖР – ТТ) предложены Л.Онзагером [1,2], рассмотревшим взаимосвязи различных необратимых процессов в анизотропных средах. Теоретической базой исследования процессов массопереноса в смесях электролитов является термодинамика необратимых процессов. Основное положение этой теории заключается в линейном законе между потоками j_i и движущими силами x_i

$$j_i = \sum_R L_{ik} x_k, \quad (1)$$

где L_{ik} – кинетический (феноменологический) коэффициент, обладающий симметрией, т.е. $L_{ik} = L_{ki}$ ($i \neq k$) (соответствие взаимности Онзагера).

В зависимости (1) отражены действия основных и перекрестных диффузионных эффектов. Диагональные элементы определяют основной эффект, обусловленный влиянием собственной движущей силы, недиагональные же характеризуют действие перекрестных эффектов, связанных с влиянием других движущих сил процесса массопереноса [2].

Частным случаем закона Онзагера являются закон диффузии Фика и закон теплопроводности Фурье. В основном [3], процесс массопереноса в системе ЖР - ТТ складывается из последовательных стадий переноса вещества в ЖР и распределения компонентов в ТТ.

В ЖР массоперенос осуществляется молекулярной, турбулентной и конвективной диффузией [4]. В ТТ молекулы растворенного вещества диффундируют в свободном пространстве материала, а также в потенциальном поле кристаллической решетки тела. К последнему типу относят диффузию адсорбированных молекул (поверхностная диффузия).

Такой направленный перенос вещества является следствием неравновесного состояния системы. Посредством массопереноса осуществляется достижение равновесия между контактирующими фазами. При этом, как известно, выполняется необходимое термодинамическое условие – устанавливается равенство химических потенциалов этих фаз.

Временные соотношения, описывающие процессы массопереноса на поверхности раздела «жидкостный раствор - твердое тело» (ЖР – ТТ), выведенные из теории термоэлектрических явлений Томсона и теории Гельмгольца могут быть квалифицированы как квазитермодинамические, требующие экспериментального подтверждения. Данные соотношения в общем виде могут быть получены теоретической обработкой, основанной на принципе микроскопической обратимости.

Целью обзора есть обобщенный теоретический анализ процессов массопереноса на поверхности раздела «жидкостный раствор - твердое тело» (ЖР – ТТ) в случае рассмотрения многокомпонентных жидких и твердых растворов, наличия в модельных системах как обычных растворов, так и электролитических растворов, рассмотрения массопереноса в пористых системах на основе обобщения соотношений Онзагера.

2. Способы определения взаимосвязи коэффициентов Онзагера и диффузионных параметров для неоднородных систем

В многокомпонентных растворах перенос вещества ускоряется или замедляется присутствием сопутствующих компонентов. Вследствие этого проявляются такие специфические явления как [5]:

- осмотическая диффузия (при отсутствии градиента концентрации);
- реверсивная диффузия (в направлении, противоположном градиенту концентраций), которая может обеспечивать избирательное разделение;
- формирование диффузионного барьера, обуславливающее практическое отсутствие массопереноса вопреки наличию градиента концентраций.

Основные положения теории молекулярной диффузии в многокомпонентных смесях изложены в [4], где плотности молекулярных диффузионных потоков компонентов смеси j_i в отличие от уравнений Стефана-Максвелла представлены в явном виде

$$j_i = c_i(v_i - v_0) = \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij} \nabla C_j; \quad (i=1,2,\dots, (n-1)). \quad (2)$$

Здесь c_i – концентрация компонентов; v_i – средняя скорость движения молекул вида i ; v^0 – скорость перемещения плоскости фронта диффузии с нулевым результирующим объемным потоком; D_{ij} – коэффициенты молекулярной диффузии (D_{ii} – главные, D_{ij} – перекрестные при $i \neq j$), n – число компонентов раствора.

В качестве движущей силы массопереноса в данном случае используются градиенты концентраций ∇C_j (вместо градиентов химических потенциалов). Обобщенный закон Фика для многокомпонентных смесей в виде (2) получил наиболее широкое применение при исследовании массопереноса в системе ЖР - ТТ, где D_{ij} т.н. практические диффузионные коэффициенты, именуемые так, в связи с тем, что они определяются экспериментально.

При моделировании процессов массопереноса диффузионные потоки предложено [6] определять на основании подвижных систем отсчета, если массоперенос осуществляется в свободном пространстве, и неподвижных, при наличии в диффузионной паре твердой

поверхности. Поэтому для решения задач массопереноса в паре ЖР - ТТ обычно используется неподвижная система отсчета.

В разбавленных ЖР начало отсчета относят к растворителю. Однако в таких растворах диффузия атомов растворителя в направлении, противоположном диффузии атомов растворенного вещества, незначительна, и подвижная система координат практически совпадает с неподвижной [4]. Это позволяет использовать в расчетах массопереноса значения коэффициентов, определенные относительно плоскости с нулевым результирующим объемным потоком.

Перенос вещества в твердом теле контролируется механизмом диффузии, осложненным нелинейностью путей диффузии, различием их физической природы и структуры. При моделировании первого вида массопереноса в многокомпонентных твердых системах соотношения для плотностей диффузионных потоков можно задавать в виде (2), но D_{ij} необходимо заменить на эффективные коэффициенты диффузии в свободном состоянии, рассчитываемые по атомным диффузионным коэффициентам, доле свободного пространства, и нелинейности его структуры.

При переносе в поле адсорбционных сил, плотности потоков компонентов смеси следует задавать в виде [2]:

$$j_{a,i} = - \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij}^{(a)} \nabla a_j; \quad (i=1,2,\dots, (n-1)), \quad (3)$$

где $D_{ij}^{(a)}$ – диффузионные коэффициенты переноса адсорбированных ионов и молекул в объеме твердых фаз; a_j – концентрация вещества в адсорбированном состоянии; n – число независимых видов частиц (для неэлектролитов это количество растворенных веществ и растворитель).

Например, трехкомпонентная система $\text{NaCl} + \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ состоит из четырех видов частиц (Na^+ , K^+ , Cl^- и H_2O). Если два раствора электролитов не имеют общего иона, то система считается четырехкомпонентной. В n – компонентной смеси, какой является реальный раствор (расплав), число независимых диффузионных потоков равно $(n-1)$, поскольку поток одного из компонентов полностью определяется остальными. Следовательно, количество коэффициентов диффузии равно $(n-1)^2$. Так, например, массоперенос в трехкомпонентной смеси должен определяться четырьмя коэффициентами диффузии. Таким образом, коэффициенты диффузии многокомпонентных смесей (растворов) при выделении твердых фаз представляют квадратную матрицу компонентов выделений $[D_{ij}]$. Размер такой матрицы будет $(n-1) \cdot (n-1)$.

Определение главных и перекрестных коэффициентов диффузии при массопереносе в растворах (расплавах) неэлектролитов производится путем решения задач многокомпонентной диффузии в сочетании теории и эксперимента. Иной путь не обеспечивает успеха, поскольку некоторые параметры, в основном, не поддаются вычислению (исключение составляет подход, изложенный в работе [7]). Наиболее точные результаты получаются при использовании нестационарных теоретических моделей в виде уравнения (2). Так, в работе [4] на основе предположения о постоянстве коэффициентов диффузии предложена модель, позволяющая свести решение уравнений нестационарной диффузии многокомпонентных смесей к решению несвязанных уравнений нестационарной диффузии. Анализ результатов свидетельствует, что величины главных и перекрестных коэффициентов диффузии в смесях представляют наноразмерный порядок $10^{-9} - 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$, зависят от концентрации, состава смеси и внешних физических воздействий $\tilde{\Phi}$ – фактора нестабильности [4].

Значения перекрестных диффузионных коэффициентов ниже главных, и, в частности для разбавленных растворов – на порядок. Например, растворимость сахарозы и маннита² в воде соответственно равна 2,28 и 1,05 моль/л. Коэффициенты диффузии D^0 систем сахароза-вода и маннит-вода ($D^0_1 = 0,4588 \cdot 10^{-9}$, $D^0_2 = 0,5668 \cdot 10^{-9}$ м²/с). Коэффициенты взаимной диффузии в разбавленном водном растворе сахарозы $D_{11} = 0,3557 \cdot 10^{-9}$ и маннита $D_{22} = 0,4621 \cdot 10^{-9}$ м²/с (при концентрации компонентов смеси $c_{01}=0,25$ и $c_{02} = 0,5$ моль/л), хотя коэффициенты перекрестной диффузии - $D_{12} = 0,0206 \cdot 10^{-9}$, $D_{21} = 0,0689 \cdot 10^{-9}$ м²/с.

Коэффициенты диффузии в газах обычно на три-четыре порядка выше, чем в жидкостных растворах (расплавах), процессы диффузии в последних протекают отнюдь не медленнее, поскольку молярные плотности и градиенты концентрации, которые необходимо учитывать при анализе диффузии в многокомпонентных растворах, в них значительно выше. При этом следует помнить, что процессы массопереноса приводят к повышению энтропии системы, а в термодинамически стабильной системе матрице диффузионных коэффициентов присущи простые положительные собственные числа, т.е. $D_{11} > 0$, $D_{22} > 0$, $D_{11}D_{22} > D_{12}D_{21}$. Значения перекрестных коэффициентов диффузии смесей неэлектролитов в воде также положительны.

На основе экспериментальных данных хроматографии и импульсного ядерного магнитного резонанса (ЯМР) разработаны методы определения матрицы коэффициентов молекулярной диффузии многокомпонентного раствора, где применен метод шаговой регрессии [8].

Образование твердых выделений на поверхностях, омываемых многокомпонентным раствором, массоперенос в движущейся среде вблизи поверхности обусловлен конвекцией, молекулярной и турбулентной диффузией. Изменение концентрации здесь происходит в диффузионном пограничном слое, в котором имеется продольная (по касательной) и нормальная к поверхности составляющие скорости [9], где эпюры концентраций ионов и частиц коллоидной дисперсности обратно пропорциональны эпюрам скоростей, как дифференциальная и интегральная кривые. Уравнение массопереноса при постоянстве коэффициентов молекулярной диффузии в пределах диффузионного пограничного слоя многокомпонентного раствора известно в виде [4]

$$(\partial C_i / \partial t) + (\vec{v} \cdot \nabla C_i) = \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij} \nabla^2 C_j; (i=1,2,\dots, (n-1)), \quad (4)$$

где \vec{v} - результирующий вектор скорости; t – время.

Сравнение времени фактического изменения концентрации со временем установления стационарного распределения концентрации даёт возможность рассматривать массоперенос в диффузионном слое, как квазистационарный процесс и для ламинарного стабилизированного движения n -компонентного потока вдоль поверхности в уравнении (4) обретают вид

$$v_x (\partial C_i / \partial x) + v_y (\partial C_i / \partial y) = \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij} (\partial^2 C_i / \partial y^2); (i=1,2,\dots, (n-1)), \quad (5)$$

где v_x и v_y – касательная и нормальная составляющие вектора \vec{v} .

Используя приближенные значения v_x и v_y при малых расстояниях от поверхности, получаем решение системы (5), позволяющее определить потоки компонентов смеси j , усредненных по поверхности пластины. Так, при $n=3$ они имеют вид:

$$j_1 = K(D_{11}F_1 + D_{12}F_2), j_2 = K(D_{21}F_1 + D_{22}F_2), \quad (6)$$

где $K = 0,678 \text{ Re}^{0,5} / (1 - s_{12}s_{21})L$; $\text{Re} = v_0 L / \nu$; $s_{12} = (D_{11} / D_{12})(\sigma_2 \text{Pr}_2 - 1)$; $s_{21} = (D_{22} / D_{21})(\sigma_1 \text{Pr}_1 - 1)$;

² Маннит — шестиатомный спирт — альдит, бесцветные кристаллы, сладкие на вкус, хорошо растворим в воде. Содержится во многих растениях. Маннит и его производные применяют для получения поверхностно-активных веществ, олиф, смол, лаков, взрывчатых веществ, а также в пищевой промышленности, парфюмерии, формула: $C_6H_{14}O_6$.

$$\sigma_{1,2} = (2 Pr_1 Pr_2)^{-1} Pr_1 + Pr_2 \pm [(Pr_1 - Pr_2)^2 + 4(D_{12} D_{21}/D_{11} D_{22})]^{0,5};$$

$$F_1 = [(C_{01} - C_{s1}) + s_{21} Pr_1/Pr_2(C_{02} - C_{s2})] \sigma_1^{-0,333} - s_{21}[s_{12}(C_{01} - C_{s1}) + Pr_2/Pr_1(C_{02} - C_{s2})] \sigma_2^{-0,333};$$

$$F_2 = [(C_{02} - C_{s2}) + s_{12} Pr_1/Pr_2(C_{01} - C_{s1})] \sigma_2^{-0,333} - s_{22}[s_{21}(C_{02} - C_{s2}) + Pr_1/Pr_2(C_{02} - C_{s2})] \sigma_1^{-0,333};$$

C_{0i} и C_{si} – концентрация веществ внутри потока и на поверхности пластины длиной L ; v_0 – скорость внешнего безвихревого течения потока; ν – коэффициент кинематической вязкости раствора.

Главные и перекрестные коэффициенты массопереноса для разбавленных водных растворов смесей предлагается осуществлять по критериальным уравнениям, полученным [4] для бинарных растворов, т.к. учет перекрестных эффектов при диффузии неэлектролитов во внешнем растворе имеет смысл только для высококонцентрированных растворов неэлектролитов.

При турбулентном движении растворов массоперенос вдоль поверхности определяется молекулярной и турбулентной диффузией с учетом пульсаций турбулентных вихрей. Плотность потока компонента N_i в многокомпонентных растворах при одновременном учете молекулярной и турбулентной диффузии не зависит от присутствия других компонентов в смеси при переносе компонента N_i , т.е.

$$N_i = -D_T \nabla C_i - \sum_{j=1}^{n-1} D_{ij} \nabla C_j; (i=1,2,\dots, (n-1)). \quad (7)$$

Интерес представляет разработанная в [2,4] методика определения диффузионных коэффициентов массопереноса внутри пористых материалов $D_{ij}^{(a)}$ на основе экспериментальных данных. Метод определения матрицы коэффициентов массопереноса внутри пористых материалов для n -компонентной смеси достаточно прост, в нем учтено, что при изучении нестационарного массопереноса обычно измеряются усредненные по всему объему величины, зависящие от продолжительности процесса. В методике матрица коэффициентов $[D_{ij}^{(a)}]$ определяется на основе матрицы относительных величин адсорбции $[\gamma_{ij}]$ и величин равновесной адсорбции компонента смеси при постоянной их концентрации на поверхности частицы сорбента. Однако данные по адсорбции веществ на активных узлах и значения главных и перекрестных диффузионных коэффициентов массопереноса адсорбированных веществ не могут быть применены для исследования систем твердых выделений, которые сопровождаются термохимическими реакциями. Кроме того выделения обычно образуются на поверхностях, омываемых растворами-электролитами, в которых процессы массопереноса имеют некоторые особенности, в т.ч.:

- электростатическое взаимодействие между ионами;
- существование электрического потенциала, наложенного извне;
- возникновение электрического потенциала, обусловленного различной подвижностью ионов.

При этом градиент электрического потенциала существенно повышает роль перекрестных эффектов. Например, в растворе HCl диффундируют более подвижные ионы H^+ и менее подвижные ионы Cl^- . Электростатические силы препятствуют более высокой подвижности ионов H^+ и ускоряют перенос ионов Cl^- . В силу этого противоположно заряженные ионы образуют общий диффузионный поток, контролируемый средним между D_{H^+} и D_{Cl^-} коэффициентом диффузии.

В сложных растворах разные ионы обычно диффундируют с различающимися скоростями и процесс массопереноса описывается несколькими коэффициентами диффузии (см. Таблицу 1). Так при диффузии HCl и NaCl в растворе наиболее быстро движущиеся ионы H^+ перемещаются, опережая ионы Cl^- , при этом электрический ток поддерживается около нуля за счет отставания медленно движущихся ионов Na^+ . То есть, электронейтральность раствора поддерживается ионами H^+ , движущимися быстрее, чем в присутствии других ионов, тогда как ионы Na^+ диффундируют медленнее. Иногда сложные взаимодействия ионов приводят к случаю, когда они двигаются против градиента их смесей электролитов в водных растворах $D_{ij} \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$:

Таблица 1. Наборы коэффициентов диффузии для некоторых сложных растворов
 Table 1. Sets of diffusion coefficients for some complex solutions

Система	$D_{11}, \text{м}^2/\text{с}$	$D_{12}, \text{м}^2/\text{с}$	$D_{21}, \text{м}^2/\text{с}$	$D_{22}, \text{м}^2/\text{с}$
NaCl (0,5M) – KCl (0,5M)	1,470	0,012	0,183	1,975
NaCl (0,25M) – LiCl (0,2M)	1,191	0,012	0,255	1,839
Na ₂ SO ₄ (0,5M) – H ₂ SO ₄ (0,5M)	1,551	-0,489	-0,759	3,792
CaCO ₃ (0,5M) – HCl (0,5M)	1,641	-0,282	-0,975	2,793
CaCO ₃ (0,5M) – KCl (0,5M)	1,560	0,048	-0,399	3,972
CaCO ₃ (0,25M) – NaCl (0,25M)	1,569	0,012	-0,309	1,632

Как видно из приведенных расчетов, экспериментальное исследование диффузии ионов в объеме раствора затруднено их неполной диссоциацией, а также ионной ассоциацией. Поэтому вполне естественен существенный интерес к механизму массопереноса в электролитах в целом – перспективному направлению в изучении процессов диффузии многокомпонентной смеси электролитов. Очевидно, что при этом подходе конкурирующие эффекты объясняются электростатическим взаимодействием между ионами, аналогично взаимному влиянию компонентов при диффузии в смеси неэлектролитов в водных растворах, рассмотренного выше с позиций необратимых термодинамических процессов.

При моделировании внешнего массопереноса в смесях электролитов задаются значениями плотностей диффузионных потоков катионов и анионов или плотностями потоков электролитов (не ионов). В обоих случаях многокомпонентные эффекты рассматриваются как результат электростатического взаимодействия между ионами.

Известно, что на каждый ион в электролите действуют две силы: градиент химического потенциала (концентрации) и градиент электрического потенциала, налагаемого извне или взаимодействующего благодаря незначительному разделению зарядов в результате диффузии. Для однонаправленной диффузии ионов на твердую поверхность при росте массы отложений можно записать уравнение относительно плотностей потоков катионов и анионов. Обычно поток j_i иона i выражаются уравнением Нернста-Планка

$$j_i = - D_i F, \quad (i=1,2,\dots,(n-1)), \quad (8)$$

где D_i – коэффициент диффузии иона i , связанный с ионной проводимостью λ_i ; F – движущая сила массопереноса.

$$D_i = (RT/\lambda_i) |z_i|, \quad (9)$$

$$F = \nabla C_i + [(z_i C_i Fa)/RT] \nabla \varphi, \quad (10)$$

здесь C_i и z_i – концентрация и заряд иона; Fa – число Фарадея; $\nabla \varphi$ – электрический потенциал, определяемый из уравнения Пуассона-Больцмана.

Уравнение (8) дополняется условием электронейтральности $\sum_{j=1}^{n-1} z_j \nabla C_j = 0$ и условием

нулевого электрического тока $I = \sum_{j=1}^{n-1} z_j j_j = 0$. При моделировании процесса переноса ионов

двух веществ с помощью уравнений (8)-(10) можно показать, что коэффициент взаимной диффузии равен $\bar{D} = D_1 D_2 (z_1^2 C_1 + z_2^2 C_2) [D_1 z_1^2 C_1 + D_2 z_2^2 C_2]^{-1}$.

При $n=3$ (два различных катиона и один общий анион) результат решения уравнений (8)-(10) получаем в виде $j_1 = - D_{11} \nabla C_1 - D_{12} \nabla C_2$; $j_2 = - D_{21} \nabla C_1 - D_{22} \nabla C_2$, где D_{ij} рассчитаны с помощью параметров, входящих в уравнения (8)-(10), а перекрестные коэффициенты диффузии равны нулю, если соблюдается равенство коэффициентов диффузии ионов. Следовательно, в рассматриваемых случаях электростатическое взаимодействие между ионами отсутствует, а различия в подвижности ионов приводит к перекрестным эффектам при переносе смесей ионов. Подобные примеры приведены в [2, 4], где даны результаты расчетов

значений главных и перекрестных диффузионных коэффициентов подобных систем: NaCl – KCl – H₂O, KCl – HCl – H₂O, NaCl – HCl – H₂O, C₁₂H₂₂O₁₁ – KCl – H₂O и позаимствованные из других источников. Анализ данных показал, что перекрестные эффекты при молекулярной диффузии смесей электролитов требуют использования матрицы коэффициентов массопереноса при моделировании внешнедиффузионного процесса массопереноса в многокомпонентных растворах электролитов.

Уравнение (8) можно применять при моделировании процессов массопереноса внутри пористых выделений, предполагая, что на кинетику внутреннего переноса ионов оказывает влияние физическое (чаще электрическое) поле, возникающее вследствие различной подвижности и зарядов ионов под действием $\tilde{\Phi}$ - фактора неустойчивости [4]. В случае обмена двух ионов уравнение приводит к понятию коэффициента взаимной диффузии \bar{D} ионов в пористых материалах, например, в фазе ионита

$$\bar{D} = D_1 D_2 (z_1 \Theta_1 + z_2 \Theta_2) [D_1 z_1 \Theta_1 + D_2 z_2 \Theta_2]^{-1}, \quad (11)$$

где D_i – коэффициенты диффузии в фазе ионита; Θ_i – степень заполнения ионита ионом i . Это уравнение позволяет выявить примеси, когда $\Theta_i \rightarrow 0$ величина $\bar{D} \rightarrow D_i$, а также коэффициент взаимной диффузии равен индивидуальному коэффициенту диффузии этого иона в фазе ионита. Моделирование процесса переноса ионов внутри пор твердых выделений при перекристаллизации вблизи поверхностей раздела фаз, где нарушается условие электронейтральности подтверждается микроскопическими исследованиями твердых многокомпонентных образцов и прогнозируется предложенной методикой при учете влияния заряда двойного слоя на интегральные коэффициенты диффузии.

В [4] проведено также моделирование процесса переноса растворенных веществ внутри поверхностей раздела фаз на основании метода решения обратных задач, в которых значения коэффициентов определяются экспериментально (селективно для каждого компонента смеси), полученных в условиях, когда процесс обратного осмоса определяется переносом внутри твердой фазы выделений. Такой подход определения коэффициентов диффузии адсорбированной двухкомпонентной смеси, например, органических веществ из водных растворов на пористых сорбентах необходим для развития моделирования управления свойствами кристаллических твердых отложений из многокомпонентных растворов, как один из проверочных методов.

Данный метод учитывает также миграцию атомных кластеров в Леннард-Джонсовской системе, что позволяет результаты решения выводить в виде графиков: параметры скорости и траекторий миграции каждой частицы примеси многокомпонентной системы (смеси) вблизи поверхности твердого тела в диффузионной области пограничного слоя грани растущего кристалла. Такая модель позволяет определять не только концентрации имплантированных примесей во всех зонах в динамике и учитывать влияние внешних физических воздействий на квантовомеханические характеристики системы раствор - твердое тело с учетом коэффициентов самодиффузии частиц многокомпонентной системы.

Проведен также рентгеноспектральный анализ для проверки теоретических исследований при различных физических воздействиях приповерхностных слоев кристаллов карбоната и сульфата кальция с ионной имплантацией различных микропримесей (ионы Fe, Na, K, Si, Sr, S, P, Ti, V, Mo, Zr, Nb, Ga, Be, As, La, Ba, Al и др.) на глубину от 0,01 до 70 мкм при импульсном облучении образцов ультразвуком частотой 22 кГц, интенсивностью от 1 до 20 кВт/м², воздействию сильного электрического поля напряженностью около 10⁵ - 10⁷ В/см с учетом двойных электрических слоев и др., позволяющими менять коэффициенты диффузии в широких пределах.

4. Выводы

В обзоре приведено систематическое изложение принципов и методов теоретического описания процессов массопереноса в многокомпонентных жидкостных растворах и газовых смесях, основанных на теоретическом описании кинетических процессов в неравновесных системах Онзагера [1]. Основой анализа есть описание методов перехода от кинетических коэффициентов Онзагера и соответствующих движущих сил к описанию на основе уравнений диффузии, сформулированных в терминологии эффективных коэффициентов диффузии и градиентов концентрации в модельных неоднородных системах. Моделирование процессов массопереноса проведено в многокомпонентных системах, в том числе с электролитами, в приповерхностных слоях раздела ЖР-ТТ, в системах с твердыми выделениями и внутри пористых выделений. Описаны экспериментальные методы и методики подтверждения теоретических моделей указанных процессов.

Список использованной литературы:

1. Onsager L. Reciprocal relation in irreversible processes / L. Onsager // J.Phys. Rev. – 1931. – №37. – P.405-411. Режим доступа: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.37.405>
2. Марутовский Р. М. Массопередача многокомпонентных смесей в системе жидкость-твердое тело / Р. М. Марутовский // Химия и технология воды. –1986. – Т. 8, №3, – С. 3-14.
3. Шервуд Т. Массопередача (Пер. с англ. Н.Н.Кулова под ред. Чл.-корр АН СССР В.А.Малюсова) / Т. Шервуд // М.: Химия. – 1982. – С. 695.
4. Богорош А. Т. Возможности управления свойствами кристаллических отложений и их прогнозирование / А. Т. Богорош // Выща школа, Киев. – 1987. – С. 247.
5. Кафаров В. В. Основы массопередачи / В. В. Кафаров // М.: Высшая школа. – 1972. – С. 494.
6. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д. А. Франк-Каменецкий // М.: Наука. – 1969. – С. 491.
7. Kett T. Multicomponent diffusion nanosociating, nonelectrolyte solutions / T. Kett, D. Anderson //J.Phys.Chem. – 1969, – Vol. 73, № 5. – P. 1262-1267. Режим доступа: <https://doi.org/10.1021/j100725a015>
8. Grigorevski V. M. Mathematical model of crystallization of carbonate systems of deposits from aqueous solutions / V. M. Grigorevski, A. T. Bogorosh, S. R. Bogorosh // U. S. Geolog. SURVEY Water Resources Center Division-Colorado. – 1984. – P. 114-117.
9. Богорош А. Т. Исследование влияния вдува газа на процесс кристаллообразования / А. Т. Богорош и др. // Инженерно-физический журнал. – 1975. – Т. 28, №4. – С.723-734.

References:

1. Onsager L. (1931). Reciprocal relations in irreversible processes. I. *Physical review*, 37(4), 405. Retrieved from: <https://doi.org/10.1103/PhysRev.37.405>
2. Marutovskij R. M. (1986). Massoperedacha mnogokomponentnyh smesej v systeme ghidkost-tverdoe telo. *Khimija I tehnologija vody*, 8(3), 3-14.
3. Shervud T., Pigford R., Uilki Ch. (1982). Massoperedacha (Per. s angl. N.N.Kulova pod red. Chl.-korr AN SSSR V.A.Malusova). *M.: Khimija*.
4. Bogorosh A. T. (1987) Vozmognosti upravlenija svojstvami kristallicheskih otlogenij i ikh prognizirovanie. *Vyshcha shkola*, Kiev.
5. Kafarov V. V. (1972). Osnovy massoperedachi. *M.: Vysshaja shkola*.
6. Frank-Kamenetskij D. A. (1969). Diffuzija s teploperedacha v khimicheskoy kinetike. *M.: Nauka*.
7. Kett T., Anderson D. (1969). Multicomponent diffusion nanosociating, nonelectrolyte solutions. *J.Phys.Chem.*, 73(5), 1262-1267. Retrieved from: <https://doi.org/10.1021/j100725a015>
8. Grigorevski V. M., Bogorosh A. T., Bogorosh S. R. (1984). Mathematical model of crystallization of carbonate systems of deposits from aqueous solutions. *U. S. Geolog. SURVEY Water Resources Center Division-Colorado*, 1, 114-117.

9. Bogorosh A. T. i dr. (1975). Issledovanie vlijanija vduva gaza na protsess kristalloobrazovanija. *Ingenerno-fisicheskij gurnal*. 28(4), 723-734.

Bogorosh A. T.

Dr. habil. of Physico-mathematical Sciences, Professor NTUU KPI,

Shmatko I. O.

Ph.D. of Engineering Sciences

Senior Research Officer

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

igorshmatko989@gmail.com

Shmatko O. A.

Dr. habil. of Engineering Sciences, Full Professor.

General Research Officer

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

igorshmatko989@gmail.com

**ABOUT DIFFUSION PARAMETERS IN MULTICOMPONENT LIQUID SOLUTION –
SOLID STATE SYSTEM**

Summary *The review provides an exposition the principles and methods of theoretical description mass transfer processes in multicomponent liquid solutions and gas mixtures, based on the theoretical description of kinetic processes in nonequilibrium Onsager systems [1]. Generalizations of the theoretical description of mass transfer processes at the interface "liquid solution - solid" (LS - S), proposed by L. Onsager for the consideration of interrelated irreversible processes in anisotropic media, are presented.*

The review is a description of the physical bases a theoretical analysis of mass transfer at the interface of the "liquid solution - solid" (LS - S) in the case of considering multicomponent liquid and solid solutions, the presence in the model systems as the conventional solutions and electrolytes consideration of mass transfer in porous systems based on the generalization of Onsager's theory. In the analysis, we used the methods of transition from the kinetic Onsager coefficients and the corresponding driving forces to a description based on the diffusion equations formulated in the terminology of effective diffusion coefficients and concentration gradients in model inhomogeneous systems.

Modeling of mass transfer processes was carried out in multicomponent systems, including those with electrolytes, in the near-surface layers of the LS-S interface, in systems with solid precipitates and within porous precipitates. Experimental methods and techniques for confirming theoretical models of these processes are described.

Keywords: diffusion, interface, multicomponent liquid solution, mass transferring, theory of thermoelectric phenomena of Thomson, theory of Gelmgolts, thermodynamics of the irreversible processes.

Богорш О. Т.

Доктор фіз.-мат. наук, професор кафедри прикладної фізики,

Фізико-технічний інститут НТУУ «КПІ», Київ, Україна,

Шматко І. О.

Канд. техн. Наук, старший науковий співробітник

Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ, Україна

igorshmatko989@gmail.com

Шматко О. А.

Доктор техн. наук, професор
Головний науковий співробітник
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ, Україна
igorshmatko989@gmail.com

СТОСОВНО ПАРАМЕТРІВ ДИФУЗІЇ В СИСТЕМІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИЙ РІДКИЙ РОЗЧИН-ТВЕРДЕ ТІЛО

Анотація. В огляді наведено узагальнення теоретичного опису процесів масоперенесення на інтерфейсі «рідкий розчин - тверде тіло» (РР - ТТ), запропонованих Л. Онзагером для опису взаємопов'язаних необоротних процесів в анізотропних середовищах. Метою огляду є опис фізичних основ теоретичного аналізу процесів масоперенесення на інтерфейсі «рідкий розчин - тверде тіло» (РР - ТТ) у випадку багатоконпонентних рідких і твердих розчинів, наявності в модельних системах як звичайних розчинів, так і електролітів, опис масоперенесення в пористих системах відбувається на основі узагальнення теорії Онзагера.

Ключові слова: дифузія, поверхня розподілу, багатоконпонентний рідкий розчин, масоперенесення, теорія термоелектричних явищ Томсона, теорія Гельмгольца, термодинаміка необоротних процесів.

Одержано редакцією 11.09.2020
Прийнято до друку 18.10.2020

ORCID: 0000-0002-4680-1466

В. В. Морозович

аспірант кафедри фізики, ННІ ІНФОТЕХ,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,
vladmorozua@gmail.com

ORCID: 0000-0001-8186-9354

Я. Д. Король

канд. фіз.-мат. наук, доцент,
директор навчально-наукового центру фізико-хімічних досліджень ЧНУ,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,
yaking@ukr.net

ORCID: 0000-0002-2843-0163

Т. А. Красовський

завідувач лабораторії,
Київський академічний університет НАН України, Київ, Україна,
krastaras@gmail.com

ORCID: 0000-0001-7015-1662

Ю. О. Ляшенко

доктор фіз.-мат. наук, професор, ННІ ІНФОТЕХ
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,
urico@ukr.net

УДК 621.762:669.715.29

PACS 66.30.-h; 62.20. Qp; 89.20.Bb; 61.72.Ww.

DOI: 10.31651/2076-5851-2020-44-52

ВПЛИВ SMAT ОБРОБКИ ПОВЕРХНІ СТАЛІ НА ПРОЦЕС КАРБОНІЗАЦІЇ³

У роботі досліджено вплив попередньої холодної деформації поверхні сталі за SMAT технологією (поверхневою механічною обробкою тертям) на подальший процес твердої карбонізації зразків сталі марки 40X. Методами рентгенівського дифракційного аналізу досліджено вплив SMAT обробки на зміну текстури сталевих зразків. Аналіз уширення дифракційних ліній вказує не лише на виникнення мікронапруг у процесі SMAT обробки, а й на збільшення концентрації вуглецю у поверхневих прошарках сталевих зразків після послідувочої твердої карбонізації. Встановлено особливості фазоутворення γ -фази заліза у цих зразках. Визначено зміну залежності мікротвердості у поверхневому прошарку від часу SMAT обробки та послідувочої карбонізації зразків сталі.

Ключові слова: наноструктуровані матеріали, інтенсивна пластична деформація, поверхнева механічна обробка тертям (SMAT), карбонізація сталі, мікротвердість, рентгеноструктурний аналіз.

1. Вступ

Незважаючи на значні успіхи в галузі технологій зміцнення, завдання покращення механічних властивостей поверхневих прошарків легованих сталей, що утворюються після термохімічної обробки, залишається важливим. Зміцнення поверхневих прошарків часто є

³ Автори висловлюють подяку директору ООО "БЕСТЕ ПЛЮС" Самелюку Сергію Вікторовичу за змістовні дискусії та допомогу у виконанні експериментальної частини дослідження.

достатнім для вирішення низки експлуатаційних характеристик виробів зі сталі. Одним з перспективних способів підвищення міцності та пластичних характеристик таких матеріалів є модифікація їх структури методами інтенсивної пластичної деформації поверхні SMAT (Surface Mechanical Attrition Treatment) [1–5]. Значне подрібнення вихідної структури зерен і отримання субмікроструктурних і нанокристалічних структурних станів за подібного роду впливів дозволяє сформувати високоміцні поверхневі прошарки без зміни хімічного складу заготовки [6, 7]. До теперішнього часу у роботах вітчизняних і зарубіжних авторів показана можливість підвищення механічних властивостей пластичних металів (Cu, Ni, Al, Ti та ін.) [1-3] за рахунок формування у них нано- та субмікронних кристалічних структур. Досягнуто суттєвого прогресу у розумінні фізичних процесів, що протікають за інтенсивної пластичної деформації металів і сплавів на їх основі, в тому числі і сталей різних класів [8, 9].

На даний час розроблено різноманітні підходи до пояснення впливу попередньої пластичної деформації на процес формування дифузійних прошарків у металевих сплавах. Зокрема, згідно з однією точкою зору попередня пластична деформація ускладнює дифузію атомів впровадження [10]. В основі цієї моделі лежить теорія про те, що атоми впровадження активно взаємодіють з дислокаціями. Дислокації виступають в ролі «пасток», що адсорбують та притягують атоми розчинених елементів [11]. Також є наукові роботи [12-14], результати яких свідчать про те, що попередня пластична деформація і утворені при цьому дефекти структури сприяють більш активній дифузії впроваджуваних компонентів.

У зв'язку з цим метою даної роботи є дослідження впливу попередньої холодної деформації за технологією SMAT обробки на процес послідувочої карбонізації сталі 40X. Для цього було поставлено наступні цілі: дослідити вплив SMAT обробки на структурний стан поверхневих прошарків сталі методами рентгеноструктурного аналізу, визначити вплив SMAT обробки поверхні на процес твердої карбонізації сталі шляхом вимірювання мікротвердості поверхонь оброблених зразків.

2. Методи і матеріали

Досліди проводилися на циліндричних зразках зі сталі марки 40X (діаметр та висота 20×20 мм). Дані зразки попередньо полірували наждачним папером з розміром зерна 3-5 мкм (P2500). Потім проводилася холодна деформація за SMAT технологією з використанням оригінального приладу [15]. Для процесу холодної деформації за SMAT технологією застосовували кульки з нержавіючої сталі (100 шт.), діаметром 0,8 мм. Хіміко-термічну обробку (ХТО) зразків здійснювали у твердому карбонізаторі впродовж 12 годин за температури 930 °С.

Рентгеноструктурний аналіз проводився на дифрактометрі ДРОН-3 у монохроматизованому FeK α -випромінюванні. Елементний склад зразків визначався на рентгенофлюоресцентному спектрометрі. Результати вимірів приведено в таблиці 1.

Таблиця 1
Елементний склад зразків
Table 1
Elemental composition of samples

Елемент	Концентрація, мас. %
Si	0.002
Cr	0.856
Mn	1.451
Fe	97.433
Ni	0.254

Мікротвердість зразків визначали на мікротвердомірі ПМТ-3 методом вимірювання твердості за Вікерсом (ДСТУ ISO 6507-1) з використанням навантаження грузиком 100 гр.

Для проведення досліджень було виготовлено 4 зразки, приведених в Таблиці 2.

Таблиця 2
Характеристики високочастотної обробки за SMAT технологією
Table 2
Characteristics of high-frequency processing by SMAT technology

№ Зразка	Частота, КГц	Розмір кульок, мм	Кількість кульок, шт	Час обробки, хв
Зразок 1	20	0,8	100	—
Зразок 2	20	0,8	100	5
Зразок 3	20	0,8	100	10
Зразок 4	20	0,8	100	30

3. Результати і обговорення

Отримані за допомогою рентгенодифрактометра ДРОН-3 дифрактограми зразків були досліджені методом рентгеноструктурного аналізу шляхом порівняння з еталонними дифрактограмами відпаленого порошку заліза (див. Рис. 1а).

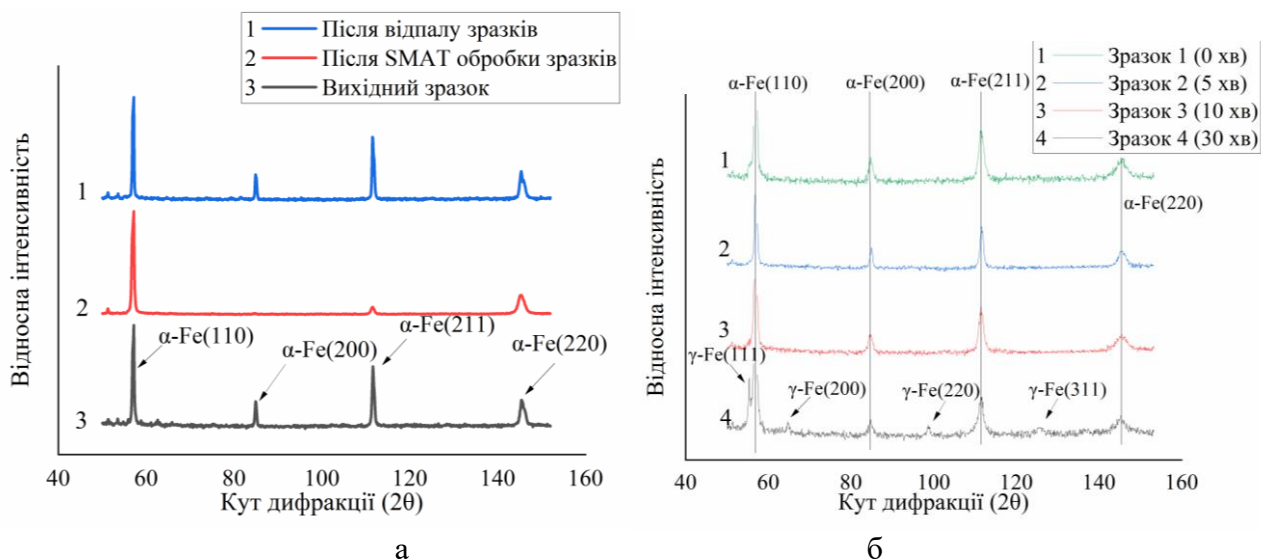


Рис. 1 Дифрактограми від досліджених зразків сталі: (а) до карбонізації; (б) після карбонізації.

Fig. 1 Diffractograms from the studied steel samples: (a) before carbonization; (b) after carbonization.

Аналіз дифрактограм сталі до та після SMAT обробки поверхні показав, що деформований прошарок містить характерну аксіальну текстуру (110). Про це свідчить співвідношення висоти відповідних піків (Рис. 1а) на дифрактограмах. Було встановлено, що двогодинний відпал (за температури 1000 °C) обробленого за SMAT технологією зразка відновлює вихідну структуру (Рис. 1а лінія 1).

В результаті аналізу дифрактограм від сталевих зразків (Рис.1б) було встановлено, що після 30 хв SMAT обробки поверхні зразків та наступної їх карбонізації з'являється система піків γ-фази заліза (Рис. 1б лінія 4).

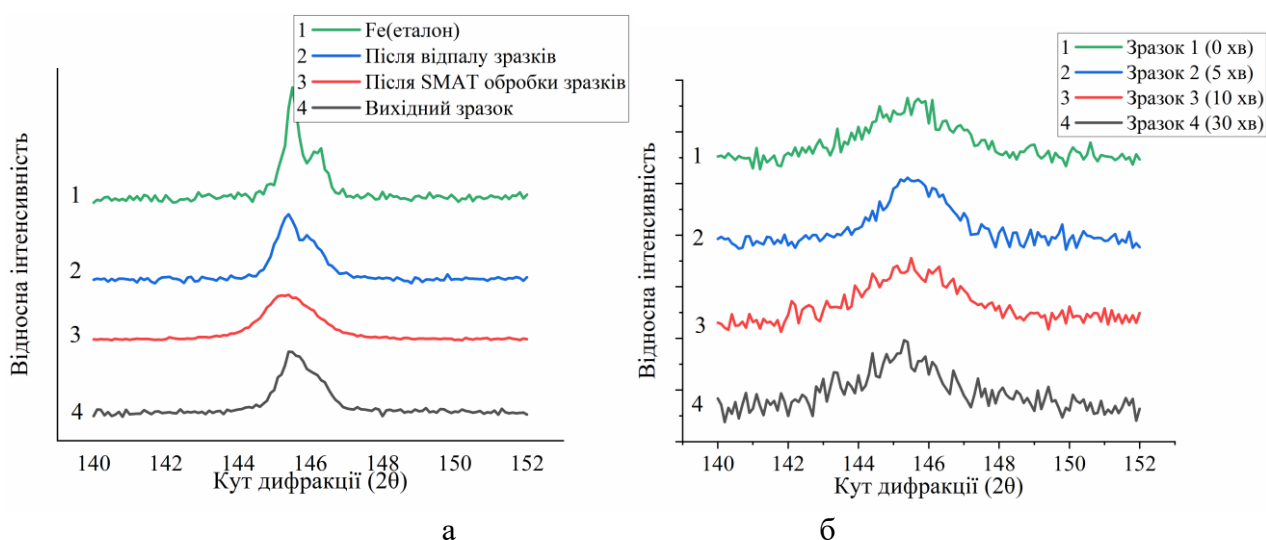


Рис. 2 Дифрактограми сталевих зразків за кутів дифракції 140°-152°: (а) до карбонізації; (б) після карбонізації.

Fig. 2 Diffractograms of steel samples at diffraction angles 140°-152°: (a) before carbonization; (b) after carbonization.

Порівняння дифрактограм сталевих зразків з еталоном Fe у діапазоні кутів дифракції 140°-152° показав, що SMAT обробка поверхні сталі призводить до уширення піків, яке спричинене виникненням мікронапруг. Подальший термічний відпал приводить до зменшення мікронапруг (Рис 2а) про що свідчить дублетність піку (лінія 2 Рис. 2а). Тому можна припустити, що після процесу карбонізації уширення піків може бути спричинене збільшенням концентрації вуглецю (Рис 2б) у матриці заліза.

Таблиця 3
Мікротвердість сталевих зразків після карбонізації
Table 3
Microhardness of steel samples after carbonization

	Зразок 1	Зразок 2	Зразок 3	Зразок 4
Відстань від поверхні, мкм	Мікротвердість, кг/мм ²			
100	324	639	304	442
300	262	463	201	337
500	250	435	164	282
700	221	289	156	224
900	197	256	156	189
1100	186	219	156	186
1300	182	189	156	175
1500	182	210	156	168
1700	177	210	156	162
1900	175	199	156	168
2100	175	206	156	165
2300	172	200	156	162
2500	172	197	156	168
2700	168	195	156	162
2900	165	201	156	162
3100	162	168	156	162

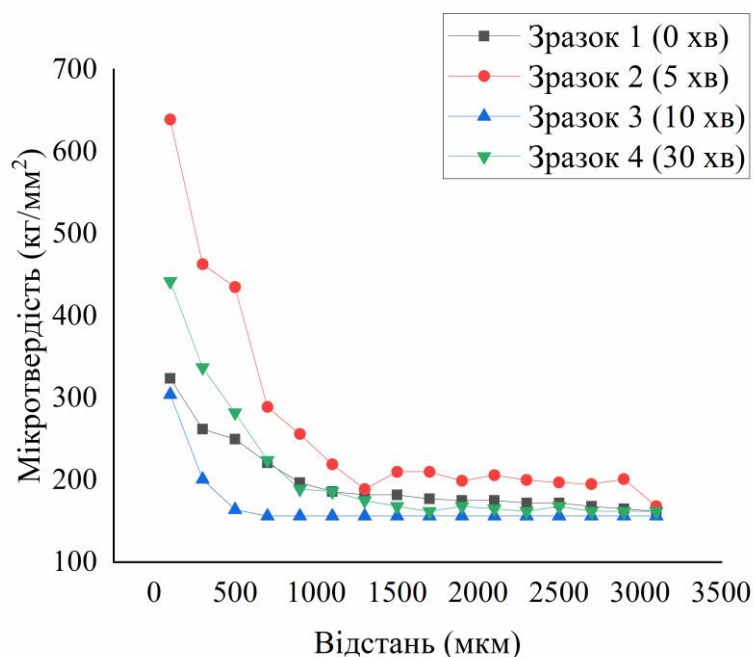


Рис 3. Залежність значення мікротвердості від відстані від поверхні зразків.
Fig. 3. The dependence of the microhardness value on the distance from the surface of the samples.

З рисунка 3 видно, що SMAT обробка поверхні сталевих зразків призводить до зміни мікротвердості поверхневих прошарків зразків після процесу їх карбонізації. А саме, після 5 хвилинної SMAT обробки та послідувочої карбонізації значення мікротвердості мають найбільші значення. Після десятихвилинної обробки значення мікротвердості стрімко знижуються (зразок 3 Рис. 3). В зразках з часом SMAT обробки 30 хв. значення мікротвердості після твердої карбонізації на відстанях до 700 мкм зростають, а на більших відстанях збігаються зі значеннями мікротвердості необробленого зразка. Оскільки дифузія вуглецю є структурно залежним процесом, такі результати можуть бути пов'язані з утворенням наноструктур [9] в процесі SMAT обробки поверхні зразків. Виявлені неоднорідності в функціональних залежностях значень мікротвердості від відстані від поверхні можуть бути зв'язані з особливостями утворення та динаміки дислокаційної структури. Тому, отримані результати потребують більш детального теоретичного та модельного дослідження.

4. Висновки

В статті описано технологію модифікування поверхневих прошарків сталі марки 40Х з використанням розробленого пристрою для високочастотної поверхневої механічної обробки тертям (SMAT обробки) зразків сталі та їх послідувочої твердої карбонізації.

Вплив SMAT обробки поверхневих прошарків сталі на процес послідувочої карбонізації сталі досліджено за допомогою рентгенівського дифракційного аналізу. Проведений аналіз показав, що уширення дифракційних ліній від зразків, що отримані після SMAT обробки, зв'язано зі зменшенням розмірів зерен та виникненням мікронапруг. Однак, на відміну від зразків оброблених за SMAT технологією, у карбонізованих зразках уширення піків спричинене також збільшенням вмісту вуглецю. Отримані результати рентгеноструктурного аналізу дозволяють зробити такі висновки: після обробки за SMAT технологією утворюється текстурована поверхня сталі з орієнтацією площин (110) та (220). Після тривалої (30 хв.) SMAT обробки у процесі карбонізації виникають дифракційні піки від γ -Fe фази.

Встановлено, що поверхнева SMAT обробка сталі приводить, також, до зміни мікротвердості та глибини проникнення вуглецю у процесі твердої карбонізації. В оброблених за SMAT технологією зразках мікротвердість збільшується після нетривалої обробки (5 хв).

Десятихвилинна SMAT обробка призводить до зменшення показів мікротвердості у поверхневому прошарку. Тривала (30 хв) обробка спричинює зростання мікротвердості у близьких до поверхні прошарках (до 700 мкм) зразка, на більших відстанях від поверхні значення мікротвердості повторюють значення необробленого за SMAT технологією зразка, що потребує подальшого і більш детального дослідження.

Список використаної літератури:

1. Lu K. Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition treatment / K. Lu, J. Lu // *Materials Science and Engineering*. –2004. –Vol. 375. – P. 38-45. Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.261>
2. Tao N. R. An investigation of surface nanocrystallization mechanism in Fe induced by surface mechanical attrition treatment / N. R. Tao, Z. B. Wang, W. P. Tong, M. L. Sui, J. Lu, K. Lu // *Acta Materialia*. – 2002. – Vol. 50, № 18. – P. 4603-4616. Режим доступу: [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00310-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00310-5)
3. Zhang H. W. Formation of nanostructured surface layer on AISI 304 stainless steel by means of surface mechanical attrition treatment / H. W. Zhang, Z. K. Hei, G. Liu, J. Lu, K. Lu // *Acta Materialia*. – 2003. – Vol. 51, № 7. – P. 1871-1881. Режим доступу: [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00594-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00594-3)
4. Wu X. Strain-induced grain refinement of cobalt during surface mechanical attrition treatment / X. Wu, N. Tao, Y. Hong, G. Liu, B. Xu, J. Lu, K. Lu // *Acta Materialia*. – 2005. – Vol. 53, № 3. – P. 681-691. Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.10.021>
5. Zhou L. Strain-induced refinement in a steel with spheroidal cementite subjected to surface mechanical attrition treatment / L. Zhou, G. Liu, X. L. Ma, K. Lu // *Acta Materialia*. – 2008. – Vol. 56, № 1. – P. 78-87. Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.09.003>
6. Valiev R. Z. Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation / R. Z. Valiev, R. K. Islamgaliev, I. V. Alexandrov // *Progress in Materials Science*. – 2000. – Vol. 45, № 2, – P. 103-189. Режим доступу: <http://li.mit.edu/S/td/Paper/Valiev00.pdf>
7. Yurkova A. I. Structure and mechanical properties of iron subjected to surface severe plastic deformation by attrition: II. Mechanical properties of nano- and submicrocrystalline iron / A. I. Yurkova, Y. V. Milman, A. V. Byakova // *Russian Metallurgy (Metally)*. – 2010. – Vol. 2010, № 4. – P. 258-263. Режим доступу: <https://doi.org/10.1134/S0036029510040026>
8. Panin V. E. On the nature of low-temperature brittleness of BCC steels / V. E. Panin, L. S. Derevyagina, N. M. Lemeshev, A. V. Korznikov, A. V. Panin, M. S. Kazachenok // *Physical Mesomechanics*. – 2014. – Vol. 17, № 2. – P. 89-96. Режим доступу: <https://doi.org/10.1134/S1029959914020015>
9. Raab G. I. Dislocation structure evolution during plastic deformation of low-carbon steel / G. I. Raab, Y. M. Podrezov, G. N. Aleshin // *Materials Science Forum*. – 2016. – Vol. 870, – P. 253-258. Режим доступу: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.870.253>
10. Kovalevskaya Z. G. Features of formation of layers nitrided in plastically deformed steel 40X treated with intensive nitrogen ion fluxes / Z. G. Kovalevskaya, V. A. Kukareko // *Mathematics and Mechanics. Physics*. –2014. – Vol. 324, № 2. – P. 126. Режим доступу: http://earchive.tpu.ru/bitstream/11683/44215/1/bulletin_tpu-2014-v324-i2.pdf#page=126
11. Belkin P. N. Plasma electrolytic saturation of steels with nitrogen and carbon / P. N. Belkin, A. Yerokhin, S. A. Kusmanov // *Surface and Coatings Technology*. – 2016. – Vol. 307. – P. 1194-1218. Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.027>
12. Geguzin Y. E. Interphase boundary motion kinetics in mutual diffusion in two-component system / Y. E. Geguzin, Y. S. Kaganovskij, L. N. Paritskaya, V. I. Solunskij // *Fizika Metallov i Metallovedenie*. – 1979. – Vol. 47, № 4. – P. 821-833. Режим доступу: https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:11502016
13. Spiridonova I. M. The study of the influence of prior cold plastic deformation on the diffusion of carbon and boron in the boron-containing alloys on the iron base / I. M. Spiridonova, M. Y. Filonenko, S. B. Piliaieva. // *Science and Transport Progress. Bulletin of Dnipropetrovsk National*

University of Railway Transport. – 2008. – Vol.1, № 23. – P. 183-186. Режим доступу: <https://doi.org/10.15802/stp2008/15009>

14. Vlasov V. M. Effect of preliminary cold plastic deformation on the kinetics of the nicrotriation process of heat-resistant steels / V. M. Vlasov, K. V. Zhigunov, I. S. Ivan'kin, M. I. Vasin // *Metal science and heat treatment*. – 2002. – Vol. 44, № 9. – P. 402-404. Режим доступу: <https://doi.org/10.1023/A:1021959302374>

15. Дерев'янку С. І. Вплив обробки поверхні за технологією SMAT на механічні властивості поверхневих шарів міді / С. І. Дерев'янку, В. В. Морозович, Т. А. Красовський, Ю. О. Ляшенко // Вісник Черкаського університету. Серія «Фізико-математичні науки». – 2019. – №1. – С. 60-68. Режим доступу: <http://eprints.cdu.edu.ua/id/eprint/2678>

References:

1. Lu K. A. L. J., & Lu, J. (2004). Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition treatment. *Materials Science and Engineering: A*, 375, 38-45. Retrieved from: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.261>

2. Tao, N. R., Wang, Z. B., Tong, W. P., Sui, M. L., Lu, J., & Lu, K. (2002). An investigation of surface nanocrystallization mechanism in Fe induced by surface mechanical attrition treatment. *Acta materialia*, 50(18), 4603-4616. Retrieved from: [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00310-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00310-5)

3. Zhang, H. W., Hei, Z. K., Liu, G., Lu, J., & Lu, K. (2003). Formation of nanostructured surface layer on AISI 304 stainless steel by means of surface mechanical attrition treatment. *Acta materialia*, 51(7), 1871-1881. Retrieved from: [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00594-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00594-3)

4. Wu, X., Tao, N., Hong, Y., Liu, G., Xu, B., Lu, J., & Lu, K. J. A. M. (2005). Strain-induced grain refinement of cobalt during surface mechanical attrition treatment. *Acta Materialia*, 53(3), 681-691. Retrieved from: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.10.021>

5. Zhou, L., Liu, G., Ma, X. L., & Lu, K. (2008). Strain-induced refinement in a steel with spheroidal cementite subjected to surface mechanical attrition treatment. *Acta Materialia*, 56(1), 78-87. Retrieved from: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.09.003>

6. Valiev, R. Z., Islamgaliev, R. K., & Alexandrov, I. V. (2000). Bulk nanostructured materials from severe plastic deformation. *Progress in materials science*, 45(2), 103-189. Retrieved from: <http://li.mit.edu/S/td/Paper/Valiev00.pdf>

7. Yurkova, A. I., Milman, Y. V., & Byakova, A. V. (2010). Structure and mechanical properties of iron subjected to surface severe plastic deformation by attrition: II. Mechanical properties of nano- and submicrocrystalline iron. *Russian Metallurgy (Metally)*, 2010(4), 258-263. Retrieved from: <https://doi.org/10.1134/S0036029510040026>

8. Panin, V. E., Derevyagina, L. S., Lemeshev, N. M., Korznikov, A. V., Panin, A. V., & Kazachenok, M. S. (2014). On the nature of low-temperature brittleness of BCC steels. *Physical Mesomechanics*, 17(2), 89-96. Retrieved from: <https://doi.org/10.1134/S1029959914020015>

9. Raab, G. I., Podrezov, Y. M., & Aleshin, G. N. (2016). Dislocation structure evolution during plastic deformation of low-carbon steel. In *Materials Science Forum*, (870), 253-258. Retrieved from: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.870.253>

10. Kovalevskaya, Z. G., & Kukareko, V. A. (2014). Features of formation of layers nitrated in plastically deformed steel 40X treated with intensive nitrogen ion fluxes. *Mathematics and Mechanics. Physics*, 324(2), 126. Retrieved from: http://earchive.tpu.ru/bitstream/11683/44215/1/bulletin_tpu-2014-v324-i2.pdf#page=126

11. Belkin, P. N., Yerokhin, A., & Kusmanov, S. A. (2016). Plasma electrolytic saturation of steels with nitrogen and carbon. *Surface and Coatings Technology*, (307), 1194-1218. Retrieved from: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.06.027>

12. Geguzin, Y. E., Kaganovskij, Y. S., Paritskaya, L. N., & Solunskij, V. I. (1979). Interphase boundary motion kinetics in mutual diffusion in two-component system. *Fizika Metallov i Metallovedenie*, 47(4), 821-833. Retrieved from: https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:11502016

13. Spiridonova, I. M., Filonenko, M. Y., & Piliaieva, S. B. (2008). The study of the influence of prior cold plastic deformation on the diffusion of carbon and boron in the boron-containing alloys on the iron base. *Science and Transport Progress. Bulletin of Dnipropetrovsk National University of Railway Transport*, (23), 183-186. Retrieved from: <https://doi.org/10.15802/stp2008/15009>
14. Vlasov, V. M., Zhigunov, K. V., Ivan'kin, I. S., & Vasin, M. I. (2002). Effect of preliminary cold plastic deformation on the kinetics of the nitrotriation process of heat-resistant steels. *Metal science and heat treatment*, 44(9), 402-404. Retrieved from: <https://doi.org/10.1023/A:1021959302374>
15. Derevianko, S. I., Morozovych, V. V., Krasovskiy, T. A., & Lyashenko, Y. O. (2019). The effect of surface treatment on high-frequency SMAT technology on the mechanical properties of surface copper. *Cherkasy University Bulletin: Physical and Mathematical Sciences*, 1(1), 60-68. Retrieved from: <http://eprints.cdu.edu.ua/id/eprint/2678>

V. V. Morozovych

PhD student of the Department Physics, Educational-Scientific Institute of Informational and Educational Technologies, 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

T. A. Krasovskiy

Head of the Laboratory, Kyiv Academic University, Kyiv, Ukraine, krastaras@gmail.com

Yu. O. Lyashenko

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

INFLUENCE OF SMAT PROCESSING STEEL SURFACE ON THE CARBONIZATION PROCESS

Summary *This article is about the influence of preliminary cold deformation of steel surface by SMAT (surface mechanical attrition treatment) technology to explore the process of solid carbonization of 40X steel samples. The influence of SMAT processing on the change of texture of steel samples was investigated by the methods of X - ray crystallography. The analysis of the broadening the diffraction lines indicates not just the creating of microstress during SMAT processing, but also an increase in the concentration of carbon in the surface layers of steel samples after solid carbonization. Peculiarities of iron γ -phase phaseformation in these samples have been established. The change in the dependence of the microhardness in the surface layer on the time of SMAT processing and subsequent carbonization of steel samples is determined.*

The influence SMAT treatment of surface steel layers on the subsequent carbonization of steel process was investigated by X-ray diffraction analysis. The analysis showed that the broadening of the diffraction lines from the samples obtained after SMAT treatment is associated with a decrease in grain size and the emergence of microvoltages. However, in contrast to samples processed by

SMAT technology, in carbonized samples the broadening of the peaks is also caused by an increase in carbon content. The obtained results of X-ray diffraction analysis allow us to draw the following conclusions: after processing by SMAT technology, a textured steel surface with the orientation of the planes (110) and (220) is formed. After a long (30 min.) SMAT treatment in the carbonization process there are diffraction peaks from the γ -Fe phase.

It established that the surface SMAT treatment of steel also leads to changes in the microhardness and depth penetration of carbon in the process of solid carbonization. In SMAT-treated samples, the microhardness increases after a short treatment (5 min). Ten-minute SMAT treatment reduces the microhardness readings in the surface layer. Prolonged (30 min) treatment causes an increase in microhardness in near-surface layers (up to 700 μm) of the sample, at greater distances from the surface the microhardness values repeat the values of untreated SMAT sample, which requires further and more detailed study.

Keywords: nanostructured materials; intensive plastic deformation; surface mechanical attrition treatment (SMAT); carbonization of steel; microhardness; X-ray crystallography.

*Одержано редакцією 06.10.2020
Прийнято до друку 28.11.2020*

ORCID: 0000-0001-8267-8365

Д. І. Коломієць

Аспірант кафедри фізики, ННІ ІНФОТЕХ,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,
denyskolomiets95@gmail.com

ORCID: 0000-0002-8434-1544

М. О. Пасічний

Кандидат фіз.-мат. наук, доцент,
завідувач кафедри фізики, Черкаський національний університет імені Богдана
Хмельницького, Черкаси, Україна,
pasichnyy@ukr.net

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

УДК: 538.9

PACS: 61.46.+w, 68.35.Rh, 81.10.-h

DOI: 10.31651/2076-5851-2020-53-58

ГІДРОТЕРМІЧНИЙ МЕТОД СИНТЕЗУ НАНОПОЯСКІВ ОКСИДУ ВАНАДІЮ V₂O₅ ПРИ ІНТЕНСИВНОМУ ПЕРЕМІШУВАННІ⁴

У роботі досліджено процес синтезу нанопоясків пентоксиду ванадію гідротермічним методом з використанням інтенсивного перемішування суспензії порошку V₂O₅ у водному розчині NaCl. Встановлено технологічну можливість застосування методу при використанні вихідного комерційного порошку з розмірами частинок 10-100 мкм. Показано, що зміна водневого показника розчину рН у процесі синтезу може бути використана у якості індикативної характеристики протікання процесу при промисловому виробництві.

Ключові слова: наноструктури, нанопояски, оксиди металів, пентоксид ванадію, гідротермічний синтез.

1. Вступ

Напівпровідні оксиди є одними з основних елементів для створення багатофункціональних матеріалів, пристроїв та систем. Синтез наноструктур із функціональних оксидів з контрольованою структурою та морфологією є критичним для наукових та технологічних застосувань. Використовуючи нові методи, відносно нещодавно, було синтезовано нанопояски, нанодропи, нанодиски, нановолокна тощо [1-5]. Завдяки високій питомій площі поверхні наноструктурних конструкцій на їх основі були виготовлені нанорозмірні пристрої, такі як польові транзистори та датчики газу, які демонструють набагато кращі показники ніж їх аналоги [4]. Наноструктури з характерним циліндрично

⁴ Статтю написано згідно з держбюджетними темами «Сингулярні розв'язки рівнянь математичної фізики в анізотропних і неоднорідних середовищах, моделювання процесів дифузії та абсорбції» (№ державної реєстрації 0119U100421) і «Мультимасштабне моделювання конкурентної нуклеації, росту і коалесценції фаз в ізотермічних та СВС-реакціях» (№ державної реєстрації 0118U003861). Автори висловлюють подяку Гусаку Андрію Михайловичу за ідею експерименту та обговорення результатів.

симетричним перерізом можна розділити на дві основні групи: порожнисті нанотрубки та суцільні нанотрубки. Проте є відмінна від інших група напівпровідних оксидних наноструктур, які мають прямокутний переріз відповідно до морфології подібної до пояса або стрічки.

У роботі [2] описано ефективний гідротермічний метод виготовлення монокристалічних нанострічок, що може бути застосований для контрольованого синтезу наноматеріалів. Цей метод має ряд переваг при створенні наноструктур за допомогою зміни динаміки реакцій, яку важко отримати з використанням твердотільних методів. Мікроструктура, розмір, дисперсність та морфологія можуть бути сильно змінені такими чинниками як температура, водневий показник рН, тиск. Звичайно існує велика кількість альтернативних способів виготовлення наноструктур, але слід зазначити, що вони потребують більш складних технологічних умов синтезу (високий тиск та температура, високотехнологічне обладнання). Останні дослідження в даному напрямку, показують, що інтенсивний механічний вплив на систему може суттєво змінити динаміку реакцій і створює нові можливості для гідротермічного синтезу наноструктур.

Особливо цікавими є наноструктури на основі пентоксиду ванадію V_2O_5 , оскільки вони можуть бути застосовані для накопичення електрохімічної енергії [5]. Використання їх в якості катода у вторинних батареях забезпечує легкий рух іонів і можливість окисно-відновних реакцій для забезпечення високої питомої ємності. Крім того, використання нанопоясків надає велику механічну гнучкість електроду батареї. Однак виникає проблема пов'язана з технологією великомасштабного виробництва цих наноструктур, де можна було забезпечити збереження їх високої однорідності за розміром, морфологією і хімічним складом.

Все ще існує технологічний розрив між академічними дослідженнями і виробничими процесами, так як розроблений в лабораторії процес майже завжди включає процедури з використанням додаткових стадій нагрівання, перетворення однієї сполуки в іншу, використання високого тиску тощо. Створення високоефективних літій-іонних акумуляторів з великою швидкістю зарядки та розрядки є важливим для портативних електронних пристроїв та електромобільних пристроїв, оскільки це значно удосконалив технологію зберігання енергії нового покоління.

Дослідження та вивчення наноструктур на сьогодні є актуальним оскільки робота у даному напрямку відкриває широкий спектр технологічних можливостей в електроніці та особливо у накопиченні енергії. Однак розробка методів виготовлення наноструктур, які можна адаптувати для великомасштабного виробництва з низькою вартістю і як були б екологічно чистими як і раніше залишається серйозною проблемою. У даній роботі проведено дослідження гідротермічного методу синтезу нанопоясків пентоксиду ванадію із використанням інтенсивного перемішування розчину.

2. Методи та матеріали

Особливістю гідротермічного методу синтезу монокристалічних нанострічок V_2O_5 є його екологічна безпека та висока ефективність у плані великомасштабного виробництва в умовах навколишнього середовища шляхом простого інтенсивного перемішування суспензії порошку V_2O_5 у водному розчині $NaCl$. Для росту наноструктур у даному підході не потрібно використовувати інших додаткових специфічних умов. У процесі дослідження було виготовлено установку для гідромеханічного синтезу нанопоясків пентоксиду ванадію шляхом інтенсивного перемішування водного розчину/суспензії промислового порошку пентоксиду ванадію, яка забезпечує плавне регулювання та підтримання незмінної швидкості обертання в діапазоні 100-1000 об/хв протягом всього експерименту.

Для дослідження використовувався комерційний порошок V_2O_5 з розмірами частинок в межах від 10-100 мкм. Приготування суспензії відбувалося наступним чином: у 150 мл дистильованої води розчинялося 2 моля $NaCl$, після чого додавалося 10 г порошку V_2O_5 . Однорідність вихідної суспензії забезпечувалась використанням ультразвукової ванни протягом 1 хвилини. Для синтезу нанопоясків V_2O_5 досліджувана суспензія протягом певного

часу піддавалася інтенсивному механічному перемішуванню у виготовленій установці. Під час перемішування проводилися вимірювання температури, водневого показника рН розчину, в'язкості досліджуваної суспензії. Синтезовані нанопояски досліджувалися методами растрової електронної мікроскопії (РЕМ) та рентгенівської дифрактометрії.

3. Результати та обговорення

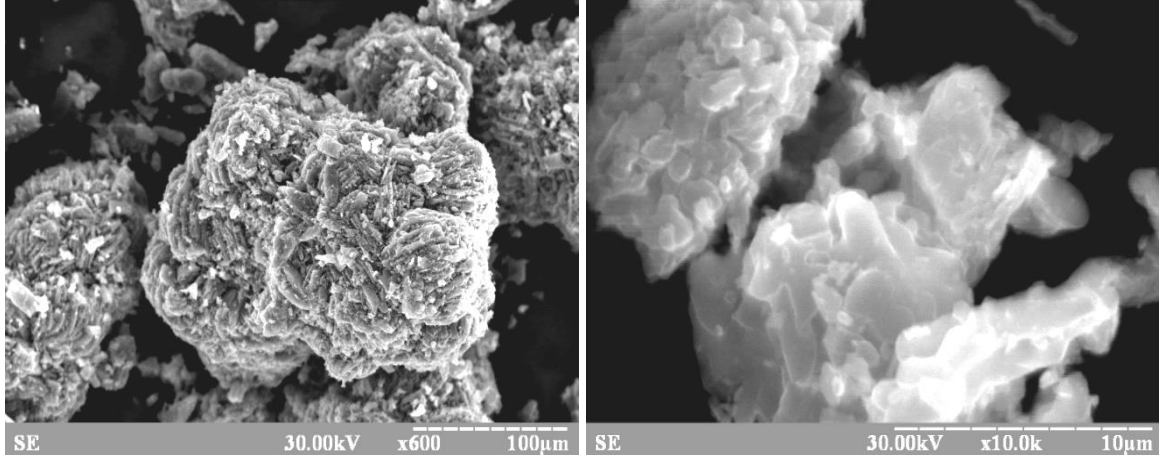


Рис. 1. РЕМ знімки вихідного порошку пентоксиду ванадію.
Fig. 1. SEM images of the original vanadium pentoxide powder.

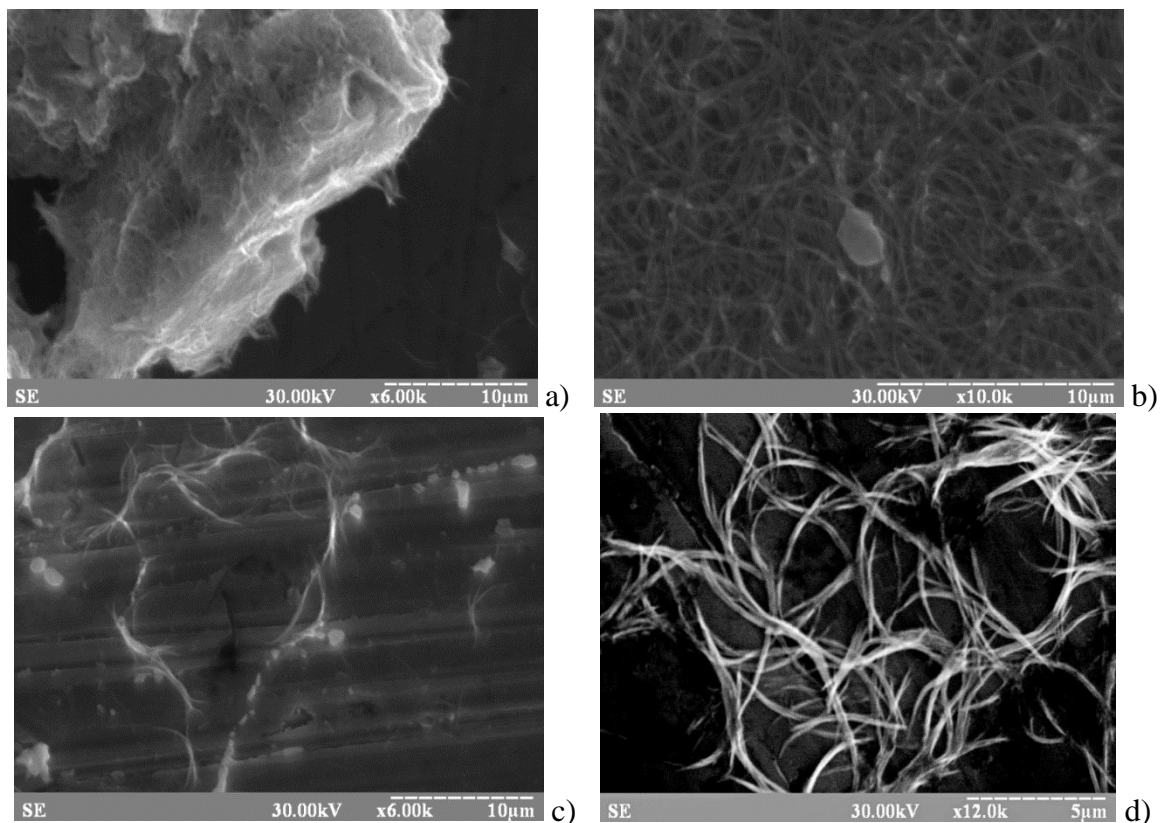


Рис. 2. РЕМ знімки процесу формування нанопоясів V_2O_5 при інтенсивному перемішуванні суспензії з частотою 500 об/хв при температурі 12-14 °С протягом: а) 24 год; б) 48 год; в) 72 год; д) 225 год

Fig. 2. SEM images of the process of V_2O_5 nanobelts formation with vigorous stirring of the suspension with a frequency of 500 rpm at a temperature of 12-14 °C for: a) 24 hours; b) 48 hours; c) 72 hours; d) 225 hours.

Встановлено, що на процес утворення нанопоясків впливає температура, час та інтенсивність перемішування досліджуваної суспензії, розмір вихідних частинок порошку. Підтверджено можливість формування нанопоясків з вихідного порошку з розмірами частинок 10-100 мкм. На відміну від результатів досліджень для вихідного порошку мікронного і субмікронного розміру [2], 72 годин перемішування при частоті 500 об/хв не достатньо для повного перетворення вихідного матеріалу. На рисунках 1, 2 представлено послідовність процесу перетворення порошку V2O5 у нанопояси.

Встановлено, що рівень водневого показника рН розчину зменшується у процесі формування нанопоясків V2O5 (рис. 3), що може слугувати індикативною характеристикою швидкості синтезу. Також процес формування нанопояскових структур пентоксиду ванадію супроводжується збільшенням в'язкості суспензії (рис. 4).

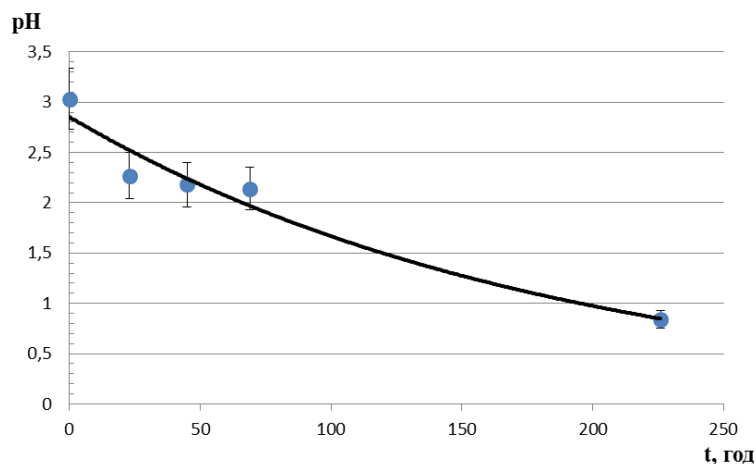


Рис. 3. Зміна водневого показника рН розчину у процесі синтезу нанопоясків V2O5 при швидкості перемішування 500 об/хв та температурі суспензії 12-14 °С.

Fig. 3. The change in the pH of the solution during the synthesis of V2O5 nanobelts at a stirring speed of 500 rpm and a suspension temperature of 12-14 °C.

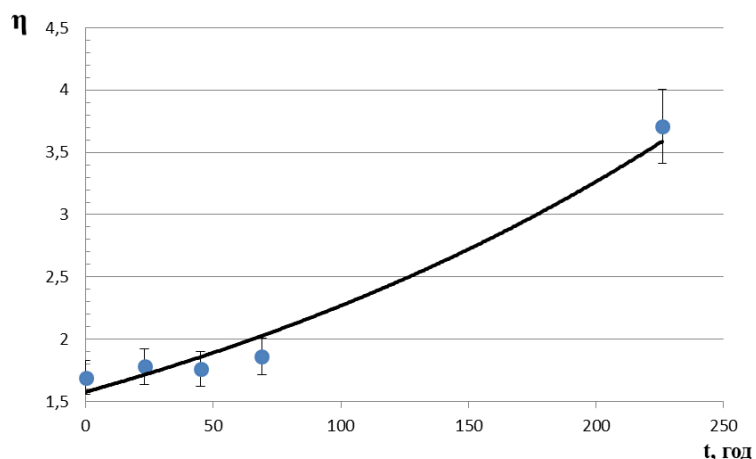


Рис. 4. Зміна в'язкості розчину у процесі синтезу нанопоясків V2O5 при швидкості перемішування 500 об/хв та температурі суспензії 12-14 °С.

Fig. 4. The change in the viscosity of the solution during the synthesis of V2O5 nanobelts at a stirring speed of 500 rpm and a suspension temperature of 12-14 °C.

4. Висновки

Підтверджено можливість використання гідротермічного методу у комбінації з інтенсивним механічним перемішуванням розчину для синтезу нанонанопоясків пентоксиду ванадію V2O5. Встановлено, що даний метод може бути успішно застосований для синтезу

нанонанопоєсів V₂O₅ із комерційного порошку з розмірами частинок 10-100 мкм. Однак, на відміну від випадку використання вихідного порошку з мікронними і субмікронним розміром частинок [2], 72 години інтенсивного перемішування не достатньо для повного перетворення частинок V₂O₅ у нанопояски. Виявлено, що характерною особливістю процесу структурного перетворення частинок у нанопояски V₂O₅ є зменшення водневого показника рН розчину, що може бути використано як індикативну інтегральну характеристику швидкості процесу синтезу нанопоясів пентоксиду ванадію при промисловому виробництві.

Варто зазначити, що важливими чинниками, які можуть критично впливати на процес гідротермічного синтезу наноструктур при інтенсивному перемішуванні є склад суспензії, її температура, швидкість перемішування. Дослідження впливу вказаних факторів буде проведено у наступних роботах.

Список використаної літератури:

1. Minoh Lee. One-step hydrothermal synthesis of graphene decorated V₂O₅ nanobelts for enhanced electrochemical energy storage/M. Lee, S. K. Balasingam, H. Y. Jeong, Won G. Hong, Han-Bo-Ram Lee, B.yung H. Kim & Y. Jun // *Scientific Reports*. – 2015. – V. 8151– Режим доступу: <https://doi.org/10.1038/srep08151>
2. Xianhong Ruia. Ambient dissolution-recrystallization towards large-scale preparation of V₂O₅ nanobelts for high-energy battery applications / R. Xianhong, T. Yuxin, O. Malyi, A. Gusak, Y. Zhang // *Journal of Nano Energy*. – 2016. – V. 22. – P. 583-593. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.03.001>
3. Yuxin Tang. Mechanical Force-Driven Growth of Elongated Bending TiO₂-based Nanotubular Materials for Ultrafast Rechargeable Lithium Ion Batteries / Y. Tang, Y. Zhang, J. Deng, J. Wei // *Advanced Materials*. – 2014. – V. 26. – P. 6111-6118. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1002/adma.201402000>
4. Z. L. Wang. Nanobelts, Nanowires, and Nanodiskettes of Semiconducting Oxides – From Materials to Nanodevices / Z. L. Wang // *Advanced Materials*. – 2003. – V. 15. – P. 432-436. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1002/adma.200390100>
5. Zheng Wei Pan. Nanobelts of Semiconducting Oxides / Z. Wei Pan, Z. Rong Dai, Z. Lin Wang // *Science*. – 2001. – V. 291. – P. 1947-1949. – Режим доступу: <https://doi.org/10.1126/science.1058120>

References:

1. Minoh Lee. *One-step hydrothermal synthesis of graphene decorated V₂O₅ nanobelts for enhanced electrochemical energy storage*/M. Lee, S. K. Balasingam, H. Y. Jeong, Won G. Hong, Han-Bo-Ram Lee, B.yung H. Kim & Y. Jun // *Scientific Reports*. – 2015. – V. 8151– Retrieved from <https://doi.org/10.1038/srep08151>
2. Xianhong Ruia. *Ambient dissolution-recrystallization towards large-scale preparation of V₂O₅ nanobelts for high-energy battery applications* / R. Xianhong, T. Yuxin, O. Malyi, A. Gusak, Y. Zhang // *Journal of Nano Energy*. – 2016. – V. 22. – P. 583-593. – Retrieved from: <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.03.001>
3. Yuxin Tang. *Mechanical Force-Driven Growth of Elongated Bending TiO₂-based Nanotubular Materials for Ultrafast Rechargeable Lithium Ion Batteries* / Y. Tang, Y. Zhang, J. Deng, J. Wei // *Advanced Materials*. – 2014. – V. 26. – P. 6111-6118. – Retrieved from <https://doi.org/10.1002/adma.201402000>
4. Z. L. Wang. *Nanobelts, Nanowires, and Nanodiskettes of Semiconducting Oxides – From Materials to Nanodevices* / Z. L. Wang // *Advanced Materials*. – 2003. – V. 15. – P. 432-436. – Retrieved from <https://doi.org/10.1002/adma.200390100>
5. Zheng Wei Pan. *Nanobelts of Semiconducting Oxides* / Z. Wei Pan, Z. Rong Dai, Z. Lin Wang // *Science*. – 2001. – V. 291. – P. 1947-1949. – Retrieved from <https://doi.org/10.1126/science.1058120>

D. I. Kolomiets

PhD student of the Department of Physics,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
denyskolomiets95@gmail.com

M. O. Pasichnyy

Candidate of physical and mathematical sciences, associate professor, Head of the
Department of Physics, The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy,
Cherkasy, Ukraine,
pasichnyy@ukr.net

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

**HYDROTHERMAL METHOD OF SYNTHESIS OF VANADIUM PENTOXIDE
V₂O₅ NANOBELTS WITH INTENSIVE MIXING**

Summary. *The process of synthesis of vanadium pentoxide nanobelts by hydrothermal method using intensive stirring of a suspension of V₂O₅ powder in aqueous NaCl solution was studied. The peculiarity of the hydrothermal method of synthesis of single-crystal V₂O₅ nanobelts is its ecological safety and high efficiency in terms of large-scale production by simple intensive mixing of the suspension of V₂O₅ powder in aqueous NaCl solution. No other specific conditions are required for the growth of nanostructures in this approach. Preparation of the suspension was as follows: 2 moles of NaCl was dissolved in 150 ml of distilled water, then 10 g of commercial V₂O₅ powder with particle sizes in the range from 10-100 μm was added. For the synthesis of V₂O₅ nanobelts, the test suspension was subjected to intensive mechanical stirring. During mixing, the temperature, pH of the solution, the viscosity of the test suspension were measured. The synthesized nanobelts were investigated by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffractometry.*

The technological possibility of application the hydrothermal method in combination with intensive mechanical stirring of the solution for the synthesis of vanadium pentoxide nanobelts from powder with a particle size of 10-100 μm was confirmed. The characteristic feature of the process of structural transformation of particles into V₂O₅ nanobelts is the reduction in pH of the solution, which can be used as an indicative integral characteristic of the rate of synthesis of vanadium pentoxide nanobelts in industrial production.

The important factors that can critically affect the process of hydrothermal synthesis of nanostructures during intensive mixing are the composition of the suspension, its temperature, mixing speed. The investigation of the influence of these factors will be carried out in the following works.

Key words: nanostructures, nanobelts, metal oxides, vanadium pentoxide, hydrothermal synthesis.

Одержано редакцією 08.10.2020
Прийнято до друку 15.11.2020

ORCID: 0000-0001-5885-2079

Є. В. Татарчук

Кандидат фіз.-мат. наук, доцент,

Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,

etatar@ukr.net

УДК 621.762:669.715.29

PACS: 66.30.-h, 68.35.Fx,
81.05.Bx, 64.70.kd, 66.30.Ny

DOI: 10.31651/2076-5851-2020-59-64

ВПЛИВ ТОВЩИНИ ПРОШАРКУ НІКЕЛЮ НА РІСТ ФАЗ У СИСТЕМІ CU-NI-SN ПРИ ІЗОТЕРМІЧНОМУ ВІДПАЛІ⁵

У роботі проведено експериментально дослідження кінетики росту фаз у системі Cu-Ni-Sn при ізотермічному відпалі за температури 340°C. При різних часах відпалу виміряно товщину фазового прошарку Cu₃Sn+Cu₆Sn₅. На основі отриманих експериментальних даних побудовано залежності товщини фаз від часу відпалу при різних початкових товщинах прошарку нікелю. Показано, що товщина прошарку нікелю значно впливає на кінетику росту фазового прошарку Cu₃Sn+Cu₆Sn₅.

Ключові слова: реакційна дифузія, бінарна система, ізотермічний відпал, кінетика росту, інтерметаліди.

1. Вступ

Незважаючи на мініатюризацію елементної бази сучасної електроніки, реалізація електричних з'єднань компонентів відбувається за рахунок використання давно відомого методу паяних з'єднань, основними компонентами яких залишаються мідь та олово. При створенні паяного з'єднання відбувається реакційна дифузія між міддю та рідким оловом у результаті чого на їх контакті утворюються дві фази Cu₆Sn₅ та Cu₃Sn. У процесі росту вказаних фаз на межі Cu-Sn формуються пори, які впливають на механічні та електричні властивості контакту і можуть слугувати місцями зародження дефектів та спричиняють вихід з ладу електричних з'єднань елементів схеми. Слід зазначити, що розмір фаз корелює із кількістю утворених пор та їх розміром. Тому дослідженням реакційної дифузії у системі Cu-Sn, способам пригнічення росту фаз (Cu₆Sn₅+Cu₃Sn) та проблемі утворення пор присвячено багато публікацій експериментального та теоретичного характеру [1-5]. В вище зазначених роботах розглянуто різні методи пригнічення росту пор, а саме вплив зернистості поверхні міді, домішування незначної кількості цинку або нікелю у припій на основі олова, вплив товщини гальванічного покриття.

Метою роботи є експериментальне дослідження впливу товщини електролітично осадженого нікелю на мідну пластинку на кінетику росту фазового прошарку Cu₆Sn₅+Cu₃Sn в системі Cu-Ni-Sn.

2. Постановка експерименту

Для експериментальних досліджень було виготовлено три зразки із листової міді розміром 1x0,5x0,02 см. Поверхня зразків була оброблена механічним та електролітичним способом.

Зразок №1 було підготовано в якості референтного дослідження (без попередньо нанесеного нікелю), тобто взято систему Cu-Sn. На одну із поверхонь двох інших зразків було нанесено прошарок нікелю електролітичним методом. Товщина прошарку Ni для зразків №3 і

⁵ Автор висловлює подяку персоналу Навчально-наукового центру фізико-хімічних досліджень Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького де були проведені дослідження мікроструктури дифузійної зони системи Cu-Ni-Sn за допомогою скануючої растрової електронної мікроскопії.

№2 складала 8 мкм і 5 мкм відповідно. Характеристики досліджуваних зразків представлено в таблиці 1

Таблиця.1
Характеристики досліджуваних зразків
Table.1
Characteristics of studied samples

№ Зразка	Товщина нанесеного прошарку нікелю (мкм)	Загальний час відпалювання (год)
Зразок 1	0	10
Зразок 2	5	10
Зразок 3	8	10

На поверхню нікелю (для зразків №2 та №4), а для зразка №1 на пластинку міді, було нанесене олово за температури 240°C.

Виготовлені зразки піддавались ізотермічному відпалу в муфельній печі за температури 340°C. Загальний час відпалу складав 10 годин. Через певні проміжки часу зразки діставали з печі і вимірювалась сумарна товщина фаз $\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$. На рисунках 1-2 представлено зображення морфології дифузійної зони після ізотермічного відпалу протягом 10 годин для зразків №3 та №2.

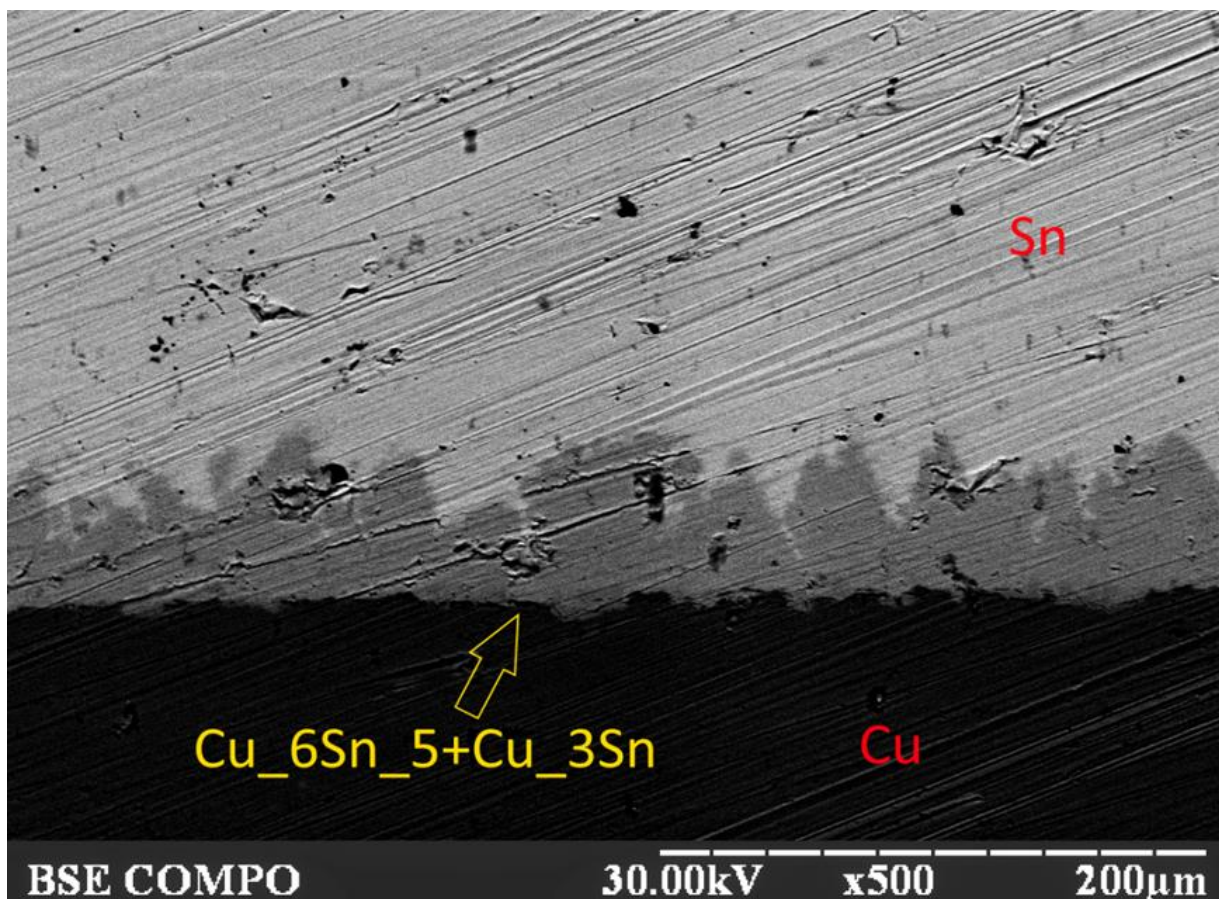


Рис. 1. Зразок №3 (8 мкм Ni) після відпалу протягом 10 годин при 340°C.

Fig. 1. Sample №3 (8 μm Ni) after annealing for 10 hours at 340 °C.

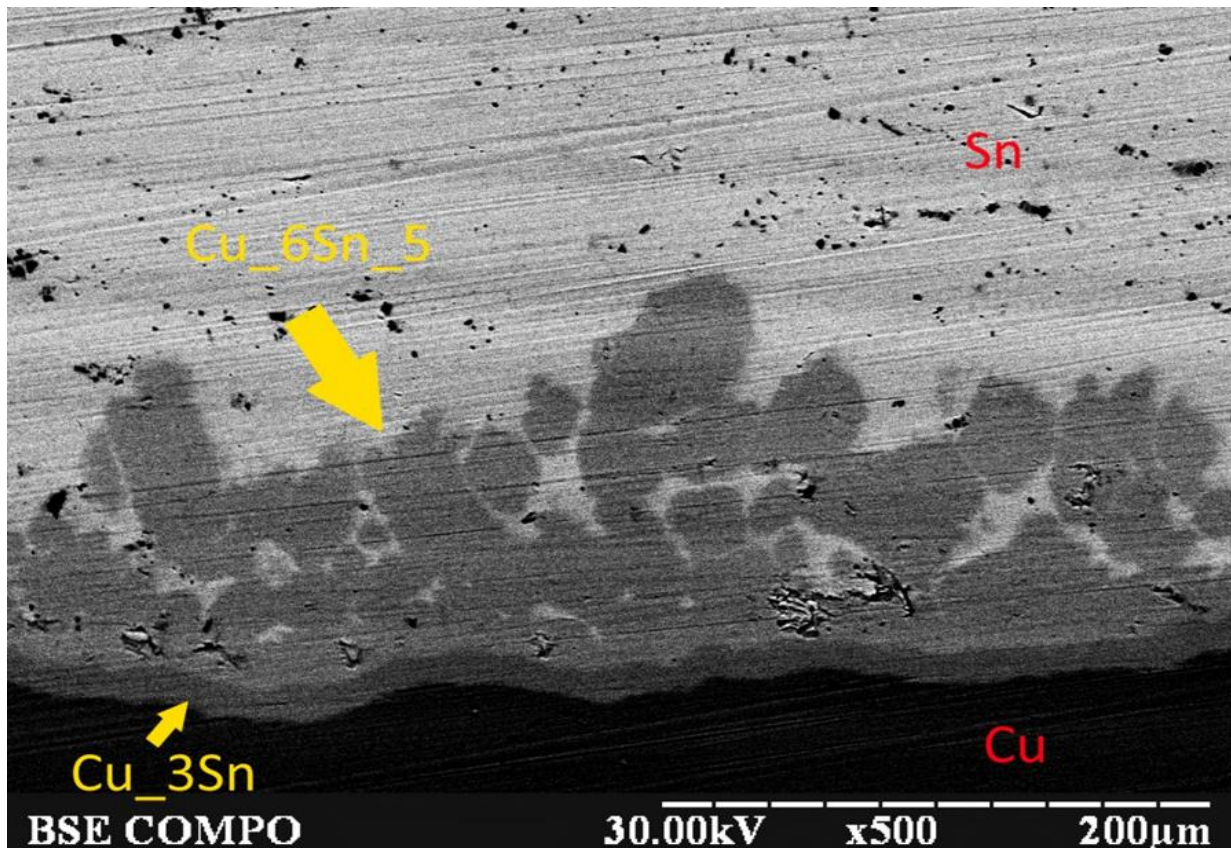


Рис. 2. Зразок №2 (5 мкм Ni) після відпалу потягом 10 годин при 340°C.

Fig. 2. Sample №2 (5 µm Ni) after annealing for 10 hours at 340 ° C.

Представлені на рисунках 1-2 зображення морфології дифузійної зони отримані за допомогою растрового електронного мікроскопа. Травлення мікрошліфа досліджуваних поверхонь проводилось за допомогою 5%-вого розчину HCl протягом 5-20 секунд.

Для обробки отриманих результатів та визначити розмір фаз, було використано програмне забезпечення Paint.net.

Вимірювання та обрахування здійснювалося методом виділення фази на знімках за допомогою інструментів які є в даній програмі. Використовуючи інструмент “ласо”, що знаходиться в лівій панелі, виділяємо область фази яку ми отримали та ту що хочемо обрахувати, після чого ми підраховуємо дані які ми отримали.

Для того щоб дізнатися ширину та площу в пікселях потрібно обвести фазу інструментом “ласо” і програма сама вкаже ширину і площу.

Після чого знаючи відстань між двома сусідніми поділками, яка складає для даного випадку $L = 20$ мкм. (залежить від збільшення мікроскопу при якому було отримане фото).

Потім за допомогою інструменту “прямокутня область” знаходиться кількість пікселів що припадає на 1 поділку шкали приладу. За допомогою даного методу обробляються отримані з фото дані, після чого можна знайти висоту фаз розділивши площу досліджуваної області на її довжину. Слід зазначити, що частини фаз, що “відірвалися” і знаходяться в олові не враховуються.

3. Обговорення отриманих експериментальних результатів

Було проведено 5 ізотермічних відпалів для кожного із описаних вище трьох зразків. Після кожного відпалу проводилося дослідження мікроструктури перерізу зразків та вимірювалася товщина Δh фазового прошарку $\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$. На основі отриманих даних побудовано залежності товщини фаз в від часу відпалу (рис. 3.).

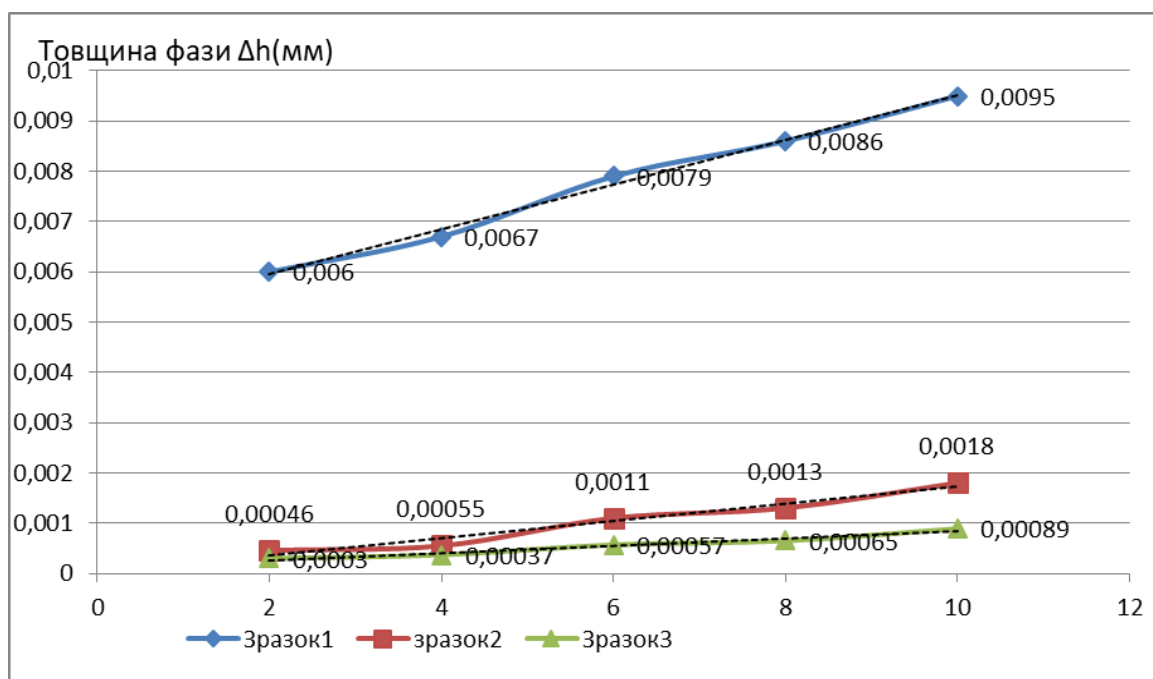


Рис. 3. Залежність товщини фаз $\text{Cu}_3\text{Sn}+\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ від часу відпалу за температури 340°C .

Fig. 3. The dependence of the thickness of the $\text{Cu}_3\text{Sn} + \text{Cu}_6\text{Sn}_5$ phases on the annealing time at a temperature of 340°C .

Як видно з рисунка 3, вже через 2 години відпалу, сумарна товщина фаз $\text{Cu}_6\text{Sn}_5+\text{Cu}_3\text{Sn}$ для зразка №3 (з початковою товщиною прошарку Ni 8 мкм) майже вдвічі менша ніж для зразка №2 (з початковою товщиною прошарку Ni 5 мкм). Для зразка де нікель не наносився, товщина фаз відрізняється в десятки раз. Вказана тенденція спостерігається протягом всього часу відпалу. Також важливим результатом є те, що при нанесенні 8 мкм нікелю (зразок №3) та після 10 годин відпалу у дифузійній зоні відсутня фаза Cu_3Sn . Адже саме в цій фазі відбувається ріст пор, що може слугувати причиною руйнування контакту на межі Cu-Sn . Загалом у роботах [2, 6, 7] показано, що наявність незначної кількості Ni або Zn у припої пригнічує ріст фази Cu_3Sn . Також з отриманих залежностей видно, що швидкість росту фаз відрізняється в залежності від початкової товщини прошарку нікелю.

4. Висновки

На основі аналізу результатів проведеного експериментального дослідження можна зробити висновок, що за допомогою нанесення контрольованого за товщиною прошарку нікелю можна впливати на швидкість росту фаз Cu_3Sn та Cu_6Sn_5 при реакційній дифузії у системі Cu-Ni-Sn . Збільшення товщини вихідного прошарку Ni приводить до зменшення швидкості росту фазового прошарку $\text{Cu}_6\text{Sn}_5+\text{Cu}_3\text{Sn}$. Також при певній товщині прошарку нікелю, як видно з (рис.2.) фаза Cu_3Sn , в якій і утворюються мікропори, майже повністю пригнічуються.

Список використаної літератури:

1. Wang S. J. Study of Interaction between Cu-Sn and Ni-Sn Interfacial Reactions by $\text{Ni-Sn}_{3.5}\text{Ag-Cu}$ Sandwich Structure / S. J. Wang, C. Y. Liu // Journal of Electronic materials. – 2003. – Vol. 32, № 11. – P. 1303-1309. Режим доступу: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11664-003-0027-0>
2. Baheti V. A. Bifurcation of the Kirkendall marker plane and the role of Ni and other impurities on the growth of Kirkendall voids in the Cu-Sn system / V. A. Baheti, S. Kashyap, P. Kumar,

- K. Chattopadhyay, A. Paul // *Acta Materialia*. –2017. – Vol. 131. – P. 260-270. Режим доступу: <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1804/1804.09598.pdf>
3. V. V. Turlo. Model of phase separation and of morphology evolution in two-phase alloy / V. V. Turlo, A. M. Gusak, K. N. Tu // *Philosophical Magazine*. –2013. – Vol. 93, № 16. – P. 2013-2025. Режим доступу: <https://www.researchgate.net/publication/236677863>
 4. Chun Yu. Effect of deposit thickness during electroplating on Kirkendall voiding at Sn/Cu joints / Yu. Chun, Y. Yang, C. Jieshi, X. Jijin, C. Junmei, L. Hao // *Materials Letters*. – 2014. – Vol. 128. – P. 9–11. Режим доступу: <https://www.researchgate.net/publication/262053072>
 5. Татарчук Є. В. Вплив розміру зерен міді на швидкість росту фаз у системі Cu-Sn / Є. В. Татарчук, І. Г. Галат // *Вісник Черкаського університету. Серія : Фізико-математичні науки*. – 2015. – № 16. – С. 73-80. – Режим доступу: <http://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/681/702>
 6. Liu Y. Ultra-thin intermetallic compound in microbump the technology by the control of a low Zn concentration in solder / Y. Liu, L. Pu, A. Gusak, X. Zao, C. Tan, K. N. Tu // *Materialia*. – 2020. – Vol. 12. – P. 100791. Режим доступу: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2589152920302076>
 7. Yang S. C. Strong Zn concentration effect on the soldering reactions between Sn-based solders and Cu / S. C. Yang, C. E. Ho, C. W. Chang, C. R. Cao // *Rapid communications*. Received. – 2006. – Vol. 18. P. 2436-2439. Режим доступу: <https://www.cambridge.org/core/journals/journal-of-materials-research/article/abs/strong-zn-concentration-effect-on-the-soldering-reactions-between-snbased-solders-and-cu/F6ACC1FF4FCB064F8C5FEB606190811E>

References:

1. Wang, S. J., & Liu, C. Y. (2003). Study of interaction between Cu-Sn and Ni-Sn interfacial reactions by Ni-Sn₃ 5Ag-Cu sandwich structure. *Journal of electronic materials*, 32(11), 1303-1309. Retrieved from: <https://link.springer.com/article/10.1007/s11664-003-0027-0>
2. Baheti, V. A., Kashyap, S., Kumar, P., Chattopadhyay, K., & Paul, A. (2017). Bifurcation of the Kirkendall marker plane and the role of Ni and other impurities on the growth of Kirkendall voids in the Cu-Sn system. *Acta Materialia*, 131, 260-270. Retrieved from: <https://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1804/1804.09598.pdf>
3. Turlo, V. V., Gusak, A. M., & Tu, K. N. (2013). Model of phase separation and of morphology evolution in two-phase alloy. *Philosophical Magazine*, 93(16), 2013-2025. Retrieved from: <https://www.researchgate.net/publication/236677863>
4. Yu, C., Yang, Y., Chen, J., Xu, J., Chen, J., & Lu, H. (2014). Effect of deposit thickness during electroplating on Kirkendall voiding at Sn/Cu joints. *Materials Letters*, 128, 9-11. Retrieved from: <https://www.researchgate.net/publication/262053072>
5. Y. V. Tatarchuk, Galat I. G. (2015) Influence of copper grain size on phase growth rate in Cu-Sn system. *Bulletin of Cherkasy University. Series: Physical and Mathematical Sciences*, 16, 73–80. Retrieved from: <http://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/681/702>
6. Liu, Y., Pu, L., Gusak, A., Zhao, X., Tan, C., & Tu, K. N. (2020). Ultra-thin intermetallic compound formation in microbump technology by the control of a low Zn concentration in solder. *Materialia*, 12, 100791. Retrieved from: Режим доступу: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S2589152920302076>
7. Yang, S. C., Ho, C. E., Chang, C. W., & Kao, C. R. (2006). Strong Zn concentration effect on the soldering reactions between Sn-based solders and Cu. *Journal of materials research*, 21(10), 2436-2439. Retrieved from <https://www.cambridge.org/core/journals/journal-of-materials-research/article/abs/strong-zn-concentration-effect-on-the-soldering-reactions-between-snbased-solders-and-cu/F6ACC1FF4FCB064F8C5FEB606190811E>

Y. V. Tatarchuk

Candidate of physical and mathematical sciences,
associate professor, The Bohdan Khmelnytsky
National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
etatar@ukr.net

INFLUENCE OF NICKEL LAYER THICKNESS ON PHASE GROWTH IN CU-NI-SN SYSTEM DURING ISOTHERMAL ANNEALING

Summary. *For modern gadgets and other microelectronic devices, the main requirement is their reliability. One of the reasons of the failure is the overheating of the equipment and the further degradation of the solder contacts. This process is induced by the formation of pores in the intermediate ϵ -Cu₃Sn phase, which is formed during heating of the copper-tin contact. It should be noted that not only overheating leads to the degradation of the solder contact, but also the electric current through the contact.*

There were many studies to determine the factors that suppress the growth of pores in the ϵ -Cu₃Sn phase, as well as the growth of this phase. One of such factor is the addition of zinc or nickel to the solder on the tin base. The addition of a microscopic layer of nickel to the boundary between copper and tin was also investigated.

The kinetics of phase growth in the Cu-Ni-Sn system under isothermal annealing at 340°C is investigated. The study of this three-component system is relevant, since pores can form at the Cu-Sn interface, which affect the contact properties and can serve as places of occurrence of defects (pores).

It should be noted that the thickness of the phases correlates with the number of pores formed and their size. Therefore, the study of the diffusion reaction in the Cu-Sn system with the addition of another component is one of the ways to inhibit the growth of the Cu₆Sn₅ + Cu₃Sn phases. In the paper, the thickness of the Cu₃Sn + Cu₆Sn₅ phase layer was investigated at different annealing times at a temperature of 340°C. The total annealing time was 10 hours. It is shown that at a certain thickness of the deposited nickel, the growth of the ϵ -Cu₃Sn phase almost completely stops. On the basis of the obtained experimental data, the dependences of the phase thickness on the annealing time for different initial thicknesses of the nickel layer are presented. It is shown that the thickness of the nickel layer significantly affects the growth kinetics of the Cu₃Sn + Cu₆Sn₅ phase layer.

Keywords: reaction diffusion, binary system, isothermal annealing, growth kinetics, intermetallics.

Одержано редакцією 17.11.2020

Прийнято до друку 21.12.2020

МАТЕМАТИЧНА ТА ОБЧИСЛЮВАЛЬНА ФІЗИКА

ORCID: 0000-0003-2297-1062

Г. Ю. Курбет

Магістр, кафедра прикладної математики,
факультет інформаційних і прикладних технологій,
Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, Україна,
annkurbet@gmail.com

ORCID: 0000-0002-3363-2229

К. О. Буряченко

Кандидат фіз.-мат.наук, доцент, доцент кафедри прикладної математики,
Донецький національний університет імені Василя Стуса, Вінниця, Україна,
k.buriachenko@donnu.edu.ua

УДК 517.9

PACS 02,03,05,06,07

DOI: 10.31651/2076-5851-2020-65-72

ДОСЛІДЖЕННЯ ОБЕРНЕНИХ ЗАДАЧ ДЛЯ ХВИЛЬОВИХ РІВНЯНЬ МЕТОДОМ ГАЛЬОРКІНА⁶

Робота присвячена розв'язанню оберненої крайової задачі для одновимірного хвильового рівняння з застосуванням та адаптацією методу Гальоркіна. Проблематика цікава з точки зору практичних застосувань цих задач: обернені задачі, на відміну від прямих задач, в яких відомі коефіцієнти рівняння, містять невідому в коефіцієнтах, фізичний зміст якої є швидкість розповсюдження звукової хвилі. Ці задачі доволі актуальні з огляду їх застосувань в томографії, автобудівної промисловості, де потрібно зчитувати сигнал, «звукову хвилю», як зворотній зв'язок на процеси, які відбуваються: тестування автомобілів на граничних швидкостях та вплив опору повітря на кузов, якість зображення при томографії, тощо. Метою роботи є доведення теореми існування розв'язку оберненої задачі для одновимірного хвильового рівняння та адаптація методу Гальоркіна для еволюційних рівнянь.

Ключові слова: обернена задача, еволюційні рівняння, хвильове рівняння, метод Гальоркіна, нелінійні оператори в сепарабельному банахову просторі, слабкий розв'язок, моделювання акустичних процесів.

1. Вступ

Робота присвячена розв'язанню оберненої крайової задачі для одновимірного хвильового рівняння з застосуванням та адаптацією методу Гальоркіна. Проблематика цікава з точки зору практичних застосувань цих задач: часто в практичних цілях потрібно знайти швидкість розповсюдження звукової хвилі. Обернена задача, на відміну від прямої, в якій відомі коефіцієнти, містить невідому в коефіцієнтах, фізичний зміст якої якраз і є шуканою швидкістю розповсюдження хвилі. Отже, розв'язання обернених задач полягає в знаходженні швидкості звукової хвилі (чисельному чи аналітичному). В цьому напрямку варто згадати роботи Горбачук В. І. [7], Ліонс Ж. Л. [1], Л. Пестов [10] та Д. Стрельніков [8]. Основні методи даної роботи спираються на ці статті і нашим завданням є застосування та адаптація

⁶ Робота виконання в рамках залучення молодих вчених (студентів) до виконання держбюджетних тем МОН, номери держреєстрації 0118U003138, 0119U100421, а також українсько-німецького проекту «From Modeling and Analysis to Approximation».

розроблених в вищезгаданих роботах методів на модельний випадок оберненої задачі Коші-Діріхле для одновимірного хвильового рівняння.

Як відомо, хвильове рівняння описує процес розповсюдження хвилі в просторі. Так, зокрема тривимірні хвильові рівняння моделюють процеси розповсюдження звукових хвиль. Обернені задачі, на відміну від прямих задач, в яких відомі коефіцієнти рівняння, містять невідому в коефіцієнтах, фізичний зміст якої є швидкість розповсюдження звукової хвилі. Ці задачі доволі актуальні з огляду їх застосувань в томографії, автобудівної промисловості, де потрібно зчитувати сигнал, «звукову хвилю», як зворотній зв'язок на процеси, які відбуваються: тестування автомобілів на граничних швидкостях та вплив опору повітря на кузов, якість зображення при томографії, тощо.

Метою роботи є доведення теореми існування розв'язку оберненої задачі для одновимірного хвильового рівняння та адаптація методу Гальоркіна для еволюційних рівнянь.

Розглянемо обернену крайову задачу для хвильового рівняння.

Нехай Ω – обмежена область у \mathbb{R}^n ($n \geq 2$) з гладкою межею $\partial\Omega$. Нехай $\Sigma \subset \partial\Omega$ – відкрита множина з гладкою межею. Задача, що називається прямою, є початковою крайовою задачею для хвильового рівняння з крайовими умовами

$$\rho u_{tt} - u_{xx} = 0 \text{ в } (0, l) \times (0, T), \quad (1)$$

$$u(0, t) = 0, \quad u(l, t) = 0, \quad (2)$$

$$u(0, x) = u_0(x), \quad \frac{du(0, x)}{dt} = u_1(x). \quad (3)$$

Тут $\rho(x) = \frac{1}{c^2(x)}$ – додатня функція, яка пов'язана зі швидкістю звуку: $c(x)$ – швидкість звуку. $f(t) = (f_1(t), f_2(t))$ – задана гранична функція. Для простоти розглядаємо першу мішану задачу. Нехай u^f – розв'язок прямої задачі (який, згідно з теорії математичної фізики, існує, єдиний і неперервно залежить від f).

Обернена задача полягає у знаходженні коефіцієнта рівняння $\rho(x)$ по заданій функції u^f .

Згідно з [1] застосуємо метод Гальоркіна для еволюційних рівнянь для розв'язання оберненої задачі (1)-(3). Для лінійних рівнянь розроблено чимало методів розв'язання, в тому числі і чисельних, однак, саме для обернених задач вони не є ефективними. В той час, коли не працюють чисельні методи для лінійних рівнянь, можна застосовувати метод Гальоркіна, який першочергово був розроблений для нелінійних рівнянь, однак, у випадку оберненої задачі він виявився найбільш ефективним та результативним у виконанні. Отже, розглядемо спочатку загальну схему методу Гальоркіна для будь-якого операторного рівняння $Au=f$. А потім перенесемо цю схему для розв'язання еволюційної оберненої задачі (1)-(3) (див. розділ 3).

2. Метод Галеркіна для стаціонарних нелінійних рівнянь

Розглянемо спочатку класичну версію методу Гальоркіна—для нелінійних еліптичних рівнянь другого порядку, які задається оператором A . Метод Гальоркіна – метод побудови скінченновимірних наближень розв'язку операторного рівняння ($Au=f$ в сепарабельному банаховому просторі X . А саме, доведення складається з наступних етапів [9, с. 98]:

1. Завдяки сепарабельності банахового простору X , існує злічена всюди щільна підмножина $\{v_1, v_2, \dots, v_n, \dots\}$ в X . З послідовності $\{v_n\}_{n=1}^{\infty}$ виберемо підпослідовність $\{w_n\}_{n=1}^{\infty}$ таким чином, щоб будь-який набір $\{w_1, w_2, \dots, w_j\}$ був лінійно незалежним для довільного j . Розглянемо рівняння $Au = f$ на скінченновимірному підпросторі $F_j \subset X: F_j = \{c_1 w_1 + c_2 w_2 + \dots + c_j w_j, c_k \in \mathbb{R}^1, k = 1, 2, \dots, j\}$. Визначимо гальоркінські наближення $u_f = c_1 w_1 + c_2 w_2 + \dots + c_j w_j$ як розв'язок системи рівнянь

$$\langle Au_j, w_i \rangle = \langle f, w_i \rangle, i = 1, \dots, j.$$

Доведемо, що для кожного j на F_j існує розв'язок системи.

2. Доведемо обмеженість послідовності $\{u_j\}$ – послідовності гальоркінських наближень розв'язку рівняння $Au = f$, тобто покажемо, що існує $M > 0$ для якого $\|u_j\| \leq M, j = 1, 2, \dots$. Також покажемо обмеженість в X^* послідовності $\{Au_j\}_{j=1}^{\infty}$.

3. Доведемо слабку збіжність деякої підпослідовності $\{u_{j_k}\}$ послідовності $\{u_j\}$ до деякого елемента $u_0 \in X$.

4. Доведемо, що $u_0 \in X$ – розв'язок операторного рівняння $Au = f$.

Реалізуємо етапи 2-4.

2. Доведемо обмеженість послідовності $\{Au_j\}$ в X^* . Розглянемо $v \in X: \|v\| = 1, v' = \delta v; \|v'\| = \delta$. Тоді

$$\begin{aligned}\langle Au_j, v \rangle &= \frac{1}{\delta} \langle Au_j, \delta v \rangle = \frac{1}{\delta} \langle Au_j, v' \rangle = \frac{1}{\delta} \langle Au_j - Av' + Av', v' - u_j + u_j \rangle \\ &= \frac{1}{\delta} \{ \langle Au_j - Av', v' - u_j \rangle + \langle Au_j, u_j \rangle + \langle Av', v' - u_j \rangle \}.\end{aligned}$$

За умови монотонності оператора A маємо $\langle Au_j - Av', v' - u_j \rangle \geq 0$, тоді $\langle Au_j - Av', v' - u_j \rangle = -\langle Au_j - Av', u_j - v' \rangle \leq 0, \langle Au_j, u_j \rangle = \langle f, u_j \rangle \leq \|f\| \cdot \|u_j\|$.

За умови неперервності оператора A для $\|w\| \leq \delta \Rightarrow \|Aw\| \leq K$, тобто є локальна обмеженість – обмеженість на кожній кулі. Тоді з (1.24)

$$\begin{aligned}\langle Au_j v \rangle &\leq \frac{1}{\delta} \|f\| \cdot \|u_j\| + \frac{1}{\delta} \|Av'\| \cdot \|v' - u_j\| \leq \frac{1}{\delta} \|f\| M + \frac{1}{\delta} K (\|v'\| + \|u_j\|) \\ &\leq \frac{1}{\delta} \|f\| M + \frac{1}{\delta} K \cdot \delta + \frac{1}{\delta} KM = N.\end{aligned}$$

Тобто $\exists N > 0: |\langle Au_j, v \rangle| \leq N, \forall v \in X$. Таким чином, доведено обмеженість $\{Au_j\}$ в X^* .

3. Існування підпослідовності $u_{j_k} \rightarrow u_0$ випливає з теореми-властивості слабкої компактності рефлексивного банахового простору.

4. Зауваження 1. $\overline{\bigcup_{j=1}^{\infty} F_j} = X$. Тобто, для довільного $u_0 \in X$ існує підпослідовність $\{u_{j_k}^*\} \subset F_j$ така, що $u_{j_k}^* \rightarrow u_0$. Фіксуємо деяке $n \in \mathbb{N}$ і розглянемо $j_k \geq n$. Для будь-якого $w \in F_n$ матимемо

$$0 \leq \langle Au_{j_k} - (Au_{j_k}^* + \varepsilon w), u_{j_k} - (u_{j_k}^* + \varepsilon w) \rangle$$

за умови монотонності оператора A . З іншого боку, $u_{j_k} - u_{j_k}^* \in F_{j_k}$, але $j_k \geq n$. І оскільки $F_1 \subset F_2 \subset \dots \subset F_n \subset F_{j_k}$, то $\varepsilon w \in F_n \Rightarrow \varepsilon w \in F_{j_k}$. Тобто, $u_{j_k} - u_{j_k}^* - \varepsilon w \in F_{j_k}$. За умови того, що u_{j_k} – підпослідовність скінченновимірних розв'язків, отримуємо

$$\langle Au_{j_k}, u_{j_k} - u_{j_k}^* - \varepsilon w \rangle = \langle f, u_{j_k} - u_{j_k}^* - \varepsilon w \rangle.$$

Таким чином,

$$\begin{aligned}\langle Au_{j_k} - A(u_{j_k}^* + \varepsilon w), u_{j_k} - u_{j_k}^* - \varepsilon w \rangle \\ = \langle f, u_{j_k} - u_{j_k}^* - \varepsilon w \rangle - \langle A(u_{j_k}^* + \varepsilon w), u_{j_k} - u_{j_k}^* - \varepsilon w \rangle.\end{aligned}\quad (5)$$

Із слабкої збіжності $u_{j_k} \rightarrow u_0, u_{j_k}^* \rightarrow u_0$, для будь-якого $f \in X^*$ маємо

$$\langle f, u_{j_k} - u_{j_k}^* - \varepsilon w \rangle \rightarrow \langle f, -\varepsilon w \rangle, j_k \rightarrow \infty,$$

$$\langle A(u_{j_k}^* + \varepsilon w), u_{j_k} - u_{j_k}^* - \varepsilon w \rangle \rightarrow \langle A(u_0 + \varepsilon w), -\varepsilon w \rangle,$$

оскільки $u_{j_k}^* \rightarrow u_0$ сильно в X . Таким чином, переходячи в (5) до границі по $j_k \rightarrow \infty$, матимемо

$$\langle f, -\varepsilon w \rangle - \langle A(u_0 + \varepsilon w), -\varepsilon w \rangle \geq 0,$$

$$\langle f, w \rangle - \langle A(u_0 + \varepsilon w), w \rangle \leq 0.$$

Перейдемо до границі в останній нерівності по $\varepsilon \rightarrow 0$

$$\langle f, w \rangle - \langle Au_0, w \rangle \leq 0.$$

Тут використано неперервність оператора $A: X \rightarrow X^*$, тобто якщо $u_0 + \varepsilon w \rightarrow u_0$ при $\varepsilon \rightarrow 0$, то $A(u_0 + \varepsilon w) \rightarrow Au_0$ в X^* . Звідси випливає, що $\langle A(u_0 + \varepsilon w), w \rangle \rightarrow \langle Au_0, w \rangle$.

Таким чином, для довільного $w \in F_n$ має місце нерівність

$$\langle Au_0 - f, w \rangle \geq 0. \quad (6)$$

Оскільки $\overline{\bigcup_{j=1}^{\infty} F_j} = X$, то (6) справджується для довільного $w \in X$

$$\langle Au_0 - f, w \rangle \geq 0, \quad \forall w \in X. \quad (7)$$

Аналогічну нерівність отримуємо для $-w \in X$

$$\langle Au_0 - f, -w \rangle \leq 0,$$

або

$$\langle Au_0 - f, w \rangle \leq 0. \quad (8)$$

З (7) і (8) маємо $\langle Au_0 - f, w \rangle = 0, \forall w \in X$. Тобто, маємо рівність в X^* : $Au_0 = f$. Отже, $u_0 \in X$ – розв’язок операторного рівняння $Au = f$.

3. Метод Гальоркіна для еволюційних задач

Застосуємо тепер метод Гальоркіна для розв’язання оберненої задачі (1)-(3). За основу візьмемо також інтерпретацію метода Гальоркіна для лінійних еволюційних рівнянь (див. [7]). Схема доведення буде спиратися на етапи п.1.

3.1. Побудова скінченновимірних розв’язку

Спочатку шукаємо скінченновимірний розв’язок у вигляді:

$$u_0(x) = \lim_{m \rightarrow \infty} (u_{0m}) = \sum_{i=1}^m w_i(x) u_{0m} \rightarrow u_0 \text{ в } H = L^2(0, l), \text{ при } m \rightarrow \infty; \quad (9)$$

$$u_1(x) = \lim_{m \rightarrow \infty} (u_{1m}) = \sum_{i=1}^m w_i(x) u_{1m} \rightarrow u_1 \text{ в } H = L^2(0, l), \text{ при } m \rightarrow \infty.$$

Визначимо наближений розв’язок $u_m(t, x)$ задачі співвідношеннями

$$u_m(t, x) = \sum_{i=1}^m g_{im}(t) w_i(x),$$

$$\left(\rho(x) \frac{d^2 u_m(t, x)}{dt^2}, w_j(x) \right) + (u_m''(t, x), w_j(x)) = (f(x, t), w_j(x)), \quad i \leq j \leq m \quad (10)$$

$$u_m(0, x) = u_{0m}(x), \quad u_m'(0, x) = u_{1m}(x).$$

Очевидно, що задача Коші відносно коефіцієнтів розкладання $g_m'(t)$ має єдиний розв’язок (див. [2, 3]).

3.2. Доведення слабкої збіжності скінченновимірних наближень

Для отримання апіорної оцінки функції $u_m(t, x)$ помножимо друге з співвідношення (3) на $g_{jm}'(t)$ і просумуємо по j , тоді, скориставшись формулою $u_m(t, x) = \sum_{i=1}^m g_{im}(t) w_i(x)$, матимемо

$$(u_m''(t, x), u_m'(t, x)) + (\rho(x), \nabla u) = (f(x, t), u_m'(x, t)),$$

$$\frac{d}{dt} [|u_m'(t, x)|^2 + (\rho(x), \nabla u)] = 2(f(x, t), u_m'(x, t)).$$

Відповідно

$$|u_m'(t, x)|^2 + \nabla u = |u_{im}(t, x)|^2 + 2 \int_0^t (f(x, \sigma), u_m'(x, \sigma)) d\sigma,$$

звідки

$$|u_m'(t, x)|^2 + \|u_m(t, x)\|^2 \leq (\|u_{0m}(t, x)\|^2 + |u_{1m}(t, x)|^2) + C|u_m(t, x)|^2 + C \int_0^t [\|u_m(x, \sigma)\| + |f(x, \sigma)| |u_m'(x, \sigma)|] d\sigma; \quad (11)$$

Але

$$|u_m(t, x)| \leq |u_{0m}(0, x)| + \int_0^t |u_m'(x, \sigma)| d\sigma;$$

тому якщо покласти

$$|u_m'(t, x)|^2 + \|u_m(t, x)\|^2 = U_m(t), \quad (12)$$

тоді з нерівності (11) отримаємо

$$U_m(t) \leq C \left[\|u_{0m}(0, x)\|^2 + |u_{1m}(0, x)|^2 + \int_0^t |f(x, \sigma)|^2 d\sigma \right] + C \int_0^t U_m(\sigma) d\sigma. \quad (13)$$

Внаслідок леми Гронуола (див. [4]) матимемо:

$$\|u_m(t, x)\| \leq C, \quad t \in [0, T], \quad (14)$$

де C – стала, яка не залежить від m .

Відношення (14) означає, що послідовність u_m є обмеженою в підмножині простору $L^\infty(0, T; L^2(0, l))$; послідовність $\frac{du_m}{dt}$ є також обмеженою в підмножині простору $L^\infty(0, T; L^2(0, l))$.

Тоді, відповідно [5, 6], можна знайти таку підпослідовність $\{u_\mu\}$, що

$$\begin{aligned} u_\mu &\rightarrow u - \text{слабко в } L^\infty(0, T; L^2(0, l)); \\ \frac{du_\mu}{dt} &\rightarrow \frac{du}{dt} - \text{слабко в } L^\infty(0, T; L^2(0, l)). \end{aligned} \quad (15)$$

Тоді, $u_\mu(0, x) \rightarrow u(0, x)$ слабко збігається в просторі $H = L^2(0, l)$ і так як, згідно з (9),

$$\begin{aligned} u_\mu(0, x) &= u_{0\mu} \rightarrow u_0 \text{ в } H = L^2(0, l), \\ u(0, x) &= u_0(x). \end{aligned} \quad (16)$$

3.3. Доведення існування розв'язку

Нехай $\varphi \in C^1([0, T])$, $\varphi(T) = 0$; позначимо $\varphi_j(t) = \varphi(t)w_j$. Помноживши друге з відношень (2-3) (при $m = \mu > j$, де j – довільне фіксоване число) на функцію $\varphi(t)$ і проінтегрувавши від 0 до T , отримаємо

$$\int_0^T [-(u'_\mu, \varphi'_j)] dt = \int_0^T (f, \varphi_j) dt + (u_{1\mu}, \varphi_j(0)).$$

Переходячи до границі при $\mu \rightarrow \infty$, знаходимо

$$\int_0^T [-(u', w_j)\varphi'] dt = \int_0^T (f, w_j)\varphi dt + (u_1, w_j)\varphi(0).$$

Якщо взяти $\varphi \in D((0, T))$, то

$$\frac{d^2}{dt^2}(u, w_j) + \rho(x)\Delta u = (f, w_j) \quad \forall j.$$

Тому

$$\frac{d^2 u}{dt^2} + \rho(x)\Delta u = f.$$

Отже,

$$(u'(x, 0), w_j)\varphi(0) = (u_1(x), w_j)\varphi(0), \quad \forall j, \forall \varphi,$$

а значить, $u'(0, x) = u_1(x)$.

Таким чином, елемент u дійсно є розв'язком задачі (1-3).

Таким чином, доведено наступне твердження.

Теорема 1. Нехай

$$\begin{aligned} f &\in L^\infty(0, T; L^2(0, l)), \\ u_0(x) &\in L^2(0, l), \\ u_1(x) &\in L^2(0, l). \end{aligned} \quad (17)$$

Тоді в просторі $W^{1,\infty}(0, T; L^2(0, l))$ існує єдиний розв'язок u^f задачі (17) і, відповідно, існує обмежений розв'язок $\rho(x)$ оберненої задачі $\rho(x) \rightarrow u^f(x, t)$.

Зауваження. Зауважимо, що результат теореми 1. збігаються з результатом роботи [8] у випадку першої крайової задачі та $\sigma = 0$. Однак, на відміну від результату роботи [8], який був отриманий за допомогою білінійних форм, наш результат був отриманий методом Гальоркіна для еволюційних рівнянь. На відміну від ВС методу, який треба підлаштовувати під кожне конкретне рівняння та тип задачі, вводячи відповідні до рівняння та задачі квадратичні форми, метод Гальоркіна є універсальний, складається з чітко визначених етапів, реалізація яких полягає в доведенні збіжностей апроксимуючих послідовностей.

4. Висновки

В даній роботі ми дослідили обернену задачу для хвильового рівняння з граничними умовами; розглянули метод Гальоркіна для стаціонарних та еволюційних рівнянь; застосували метод Гальоркіна для пошуку розв'язку оберненої задачі для одновимірного хвильового рівняння. Основний результат роботи збігається з результатом роботи [8] у випадку першої крайової задачі та $\sigma = 0$. Однак, на відміну від результату роботи [8], який був отриманий за допомогою білінійних ВС, наш результат був отриманий методом Гальоркіна для еволюційних рівнянь. На відміну від методу граничного контролю, який треба підлаштовувати під кожне конкретне рівняння та тип задачі, вводючи відповідні до рівняння та задачі квадратичні форми, метод Гальоркіна є універсальний, складається з чітко визначених етапів, реалізація яких полягає в доведенні збіжностей скінченновимірних апроксимацій розв'язку.

Список використаної літератури:

1. Lions J.-L. Contr'ole Optimal de Syst'emes Gouvernes par des Equations aux Derives Partielles / J.-L. Lions. – Paris. – 1968. – Режим доступу: https://books.google.com.ua/books/about/Contr%C3%B4le_optimal_de_syst%C3%A8mes_gouvern%C3%A9.html?id=tE7vAAAAMAAJ&redir_esc=y
2. Pestov L. On reconstruction of the speed of sound from a part of boundary. / L. Pestov. –// J. Inverse Ill-Posed Probl. – 1999. – no. 5. – P. 481–486. – Режим доступу: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/jiip.1999.7.5.481/html>
3. Pestov L., Bolgova V., Kazarina O. Numerical recovering of a density by the BC-method/ L. Pestov, V. Bolgova O. Kazarina // Inverse Probl. Imaging 4. – 2010. – no. 4. – P. 701–712. – Режим доступу: https://www.researchgate.net/publication/45854968_Numerical_recovering_a_density_by_BC-method
4. Rassel D. L. Boudary value control theory of the higher-dimensionan wave equation / D. L. Rassel // SIAM J. Control Optim. – 9. – 1971. – P. 29-42. – Режим доступу: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-46329-7_16
5. Belishev M. I. Dynamical systems with boundary control: models and characterization of inverse data. / M. I. Belishev. // Inverse Problems 17. – 2001. – no. 4. – P. 659–682. – Режим доступу: https://www.researchgate.net/publication/230900261_Dynamical_systems_with_boundary_control_Models_and_characterization_of_inverse_data
6. Belishev M. I. Equations of Gel'fand-Levitan type in a multidimensional inverse problem for the wave equation. / M. I. Belishev. // J. Soviet Math. – 50, No. 6. – 1990. – P. 1940–1944. – Режим доступу: <https://iopscience.iop.org/article/10.1070/SM1992v072n02ABEH002141>
7. Gorbachuk V. I., Gorbachuk M. L. Boundary value problems for operator differential equations, Mathematics and its applications. / V. I. Gorbachuk and M. L. Gorbachuk. // Kluwer Academic Publishers Group. – Dordrecht. – №48. – 1991. – P. 347. – Режим доступу: <https://www.springer.com/de/book/9780792303817>
8. Pestov L., Strelnikov D. Approximate controllability of the wave equation with mixed boundary conditions. / L. Pestov, D. Strelnikov. // Journal of Mathematical Sciences. – № 1. – 2019. – P. 239. – Режим доступу: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10958-019-04289-8>
9. Шраменко В.М., Буряченко К.О., Лиманський Д.В. Застосування нелінійного функціонального аналізу до теорії диференціальних рівнянь. / В. М. Шраменко, К. О. Буряченко, Д. В. Лиманський. // Навч. посібник. – Донецьк: ДонНУ. – 2011. – P. 184. – Режим доступу: <https://mph.kpi.ua/assets/img/Shramenko-V.M/MTDCHKAfinal.pdf>
10. Pestov L. Inverse problem of determining absorption coefficient in the wave equation by BC method. / L. Pestov. // J. Inverse Ill-Posed Probl. 20. – 2012. – DOI 10.1515/jip-2011-0015. – P. 103-110. – Режим доступу: <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/jip-2011-0015/html>

References:

1. Lions J.-L. (1968). Contr'ole Optimale de Syst'emes Gouvernes par des Equations aux Derivees Partielles. Paris. Retrieved from https://books.google.com.ua/books/about/Contr%C3%B4le_optimal_de_syst%C3%A8mes_gouvern%C3%A9es.html?id=tE7vAAAAMAAJ&redir_esc=y
2. Pestov L. (1999) On reconstruction of the speed of sound from a part of boundary. *J. Inverse Ill-Posed Probl.* 7. no. 5. 481–486. Retrieved from <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/jiip.1999.7.5.481/html>
3. Pestov L., Bolgova V., Kazarina O. Numerical recovering of a density by the BC-method. *Inverse Probl. Imaging* 4. 2010. no. 4. 701–712. Retrieved from https://www.researchgate.net/publication/45854968_Numerical_recovering_a_density_by_BC-method
4. Rassel D. L. (1971) Boudary value control theory of the higher-dimensionaal wave equation. *SIAM J. Control Optim.* 9. 29–42. Retrieved from https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-46329-7_16
5. Belishev M. I. (2001) Dynamical systems with boundary control: models and characterization of inverse data. *Inverse Problems* 17. no. 4. 659–682. Retrieved from https://www.researchgate.net/publication/230900261_Dynamical_systems_with_boundary_control_Models_and_characterization_of_inverse_data
6. Belishev M. I. (1990) Equations of Gel'fand-Levitan type in a multidimensional inverse problem for the wave equation. *J. Soviet Math.* 50. No. 6. 1940-1944. Retrieved from <https://iopscience.iop.org/article/10.1070/SM1992v072n02ABEH002141>
7. Gorbachuk V. I., Gorbachuk M. L. (1991) Boundary value problems for operator differential equations. Mathematics and its applications. 48. *Kluwer Academic Publishers Group. Dordrecht.* 347. Retrieved from <https://www.springer.com/de/book/9780792303817>
8. Pestov L., Strelnikov D. (2019) Approximate controllability of the wave equation with mixed boundary conditions. *Journal of Mathematical Sciences.* Vol. 239. №. 1. Retrieved from <https://link.springer.com/article/10.1007/s10958-019-04289-8>
9. Shramenko V.M., Buriachenko K.O., Lamanskiy D.V. (2011) Application of nonlinear functional analysis to the theory of differential equations. *Manual text. Donetsk: DonNU.* 184. Retrieved from <https://mph.kpi.ua/assets/img/Shramenko-V.M/MTDCHKAfinal.pdf>
10. Pestov L. (2012) Inverse problem of determining absorption coefficient in the wave equation by BC method. *J. Inverse Ill-Posed Probl.* 20 DOI 10.1515/jip-2011-0015. 103–110. Retrieved from <https://www.degruyter.com/document/doi/10.1515/jip-2011-0015/html>

A. Yu. Kurbet

Student, Master of Math.,

Vasyl' Stus Donetsk National University, Vinnytsia, Ukraine,

[e-mail: annkurbet@gmail.com](mailto:annkurbet@gmail.com)

K. O. Buryachenko

Ph.D. Associate Professor,

Vasyl' Stus Donetsk National University, Vinnytsia, Ukraine,

[e-mail: k.buriachenko@donnu.edu.ua](mailto:k.buriachenko@donnu.edu.ua)

GALYRKIN'S METHOD IN INVERSTIGATIONS OF INVERSE BOUNDARY PROBLEMS FOR WAVE EQUATIONS

Summary. *The paper is devoted to solvability of inverse problem for one-dimensional wave equations with the help of Galerkin`n method. This theme attracts the interest of researchers due to many practical applications of such type problems: it is very actual task to find the wave speed in many acoustic problems. To solve the inverse problem it means to find (numerically or analytically)*

unknown coefficient of equations (in our case—to find the wave speed). In this directions the papers of Gorbachuk V. I. [7], Lions J.-L. [1], L. Pestov [8, 10], D. Strelnikov [8] can be mentioned.

In the paper the principal methods of investigations are based on methods of mentioned papers and the main task of the paper is to adapt and to use the Galerkin's method for solving the Cauchy-Dirichlet inverse problem for wave equation.

As it is known, wave equation simulates the wave processes in the space, 3-dimensional wave equation simulates the acoustic wave. Solving inverse problems it is arising the necessity to find unknown coefficient of equation, which in the case of wave equations is acoustic speed. This tasks are very interesting due to many applications in tomography, car-industry, where it is necessary to find signal, acoustic wave as inverse signal: car testing in limit speed, image quality of tomography, etc.

The main goal of the paper is to prove the existence theorem for weak solution to inverse Cauchy-Dirichlet problem for one-dimensional wave equation with the help of Galerkin's method and its adaptation for evolution equations. Let us note, that result of the existence theorem (see Theorem 1) coincide with the results of the work [8] in the case of the first boundary value problem and $\sigma = 0$. But we did not use BC method, which can be applied only for concrete equations and concrete type of boundary conditions due to definition of corresponding to equation quadratic form. As alternative approach, we use Galerkin's method, which is universal for all equations and all types of boundary conditions and which allows only to realize its steps and to prove convergence of approximating consequences.

Keywords: inverse problem, evolution equations, wave equation, Galerkin's method, nonlinear operators in separable Banach space, weak solutions, acoustic processes simulation.

*Одержано редакцією 08.10.2020
Прийнято до друку 20.11.2020*

Зміст

<i>А. М. Гусак, Я. І. Гур'єв, Д. С. Герцрікен</i> Використання концепції балістичних стрибків при вирощуванні нерівноважних анізотропних структур та інтенсивній пластичній деформації.....	3
<i>О. Ю. Ляшенко, Д. Бувар, Р. Дендівель</i> Виробництво гібридних структур за допомогою часткового спікання порошків ті-6al-4v у електронно напилених ґратках.....	16
<i>О. О. Панченко, Б. П. Мінаєв, В. О. Мінаєва</i> Квантово-хімічні розрахунки похідного акридон-2,2'-динафтиламіну як емітер для оледів з термоактивованою затриманою флуоресценцією.....	26
<i>О. Т. Богорош, І. О. Шматко, О. А. Шматко</i> Стосовно параметрів дифузії в системі багатокомпонентний рідкий розчин-тверде тіло.....	34
<i>В. В. Морозович, Я. Д. Король, Т. А. Красовський, Ю. О. Ляшенко</i> Вплив smat обробки поверхні сталі на процес карбонізації.....	43
<i>Д. І. Коломієць, М. О. Пасічний, Я. Д. Король</i> Гідротермічний метод синтезу нанопоясків оксиду ванадію V2O5 при інтенсивному перемішуванні.....	53
<i>Є. В. Татарчук</i> Вплив товщини прошарку нікелю на ріст фаз у системі Cu-Ni-Sn при ізотермічному відпалі.....	59
<i>Г. Ю. Курбет, К. О. Буряченко</i> Дослідження обернених задач для хвильових рівнянь методом гальоркіна	65

Content

<i>A. M. Gusak, Ya. I. Huriev, D. S. Gertsricken</i> Application of ballistic jumps concept to formation of non-equilibrium anisotropic structures and to severe plastic deformation.....	3
<i>O. Yu. Liashenko, D. Bouvard, R. Dendievel</i> Processing of hybrid structures by partial sintering of ti-6al-4v powder into ebn lattices.....	16
<i>A. A. Panchenko, B. F. Minaev, V. A. Minaeva</i> Quantum chemical calculations of the acridone-2,2'-dinaphthylamine derivative as an emitter for oled with the thermally-activated delayed fluorescence.....	26
<i>A. T. Bogorosh, I. O. Shmatko, O. A. Shmatko</i> About diffusion parameters in multicomponent liquid solution – solid state system.....	34
<i>V. V. Morozovych, Ya. D. Korol, T. A. Krasovskiy, Yu. O. Lyashenko</i> Influence of smat processing steel surface on the carbonization process.....	43
<i>D. I. Kolomiets, M. O. Pasichnyy, Ya. D. Korol</i> Hydrothermal method of synthesis of vanodium pentoxide V2O5 nanobelts with intensive mixing.....	53
<i>Y. V. Tatarchuk</i> Influence of nickel layer thickness on phase growth in Cu-Ni-Sn system during isothermal annealing.....	59
<i>A. Yu. Kurbet, K. O. Buryachenko</i> Galyrkin's method in inverstigations of inverse boundary Problems for wave equations.....	65

**ВІСНИК
ЧЕРКАСЬКОГО
УНІВЕРСИТЕТУ**

Серія фізико-математичні науки
№1. 2020

Відповідальний за випуск:
Ляшенко Ю.О.

Відповідальний секретар:
Сторожук Н.В.

Підписано до друку 29.12.2020 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