МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького

ISSN 2076-5851 (Print)
DOI: 10.31651/2076-5851-2019-1

ВІСНИК ЧЕРКАСЬКОГО УНІВЕРСИТЕТУ

Серія
ФІЗИКО-МАТЕМАТИЧНІ НАУКИ

Виходить 1 раз на рік
Заснований у березні 1997 року

№ 1. 2019

Черкаси – 2019

ISSN: 2076-5851

Засновник, редакція, видавець і виготовлювач –
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького
Свідоцтво про державну реєстрацію КВ № 21394-11194Р від 25.06.2015 р.

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

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

Випуск № 1. 2019 наукового журналу Вісник Черкаського університету. Серія: фізико-математичні науки видається за рішенням Вченої ради Черкаського національного університету імені Богдана Хмельницького (протокол № 2 від 31.10.2019 року).

Журнал входить до реферативних баз даних "Україніка наукова", "Джерело", індексується в міжнародних наукових базах Index Copernicus (ICV 2017 76.45), CiteFactor (impact factor 0,76),Google Scholar.

Редакційна колегія серії:

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

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

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

© Черкаський національний
університет, 2019

ФІЗИКА МАТЕРІАЛІВ

ORCID: 0000-0003-4689-1251
О. Р. Гохман
Доктор фіз.-мат. наук, професор,
зав. кафедри фізики, Південноукраїнський національний педагогічний університет
імені К. Д. Ушинського, Одеса, Україна,
alexander.gokhman@gmail.com

ORCID: 0000-0002-4304-8704
М. С. Кондря
Аспірант кафедри фізики, Південноукраїнський національний педагогічний університет
імені К. Д. Ушинського, Одеса, Україна,
marianna.kondrea@gmail.com

ORCID: 0000-0001-7508-2563
Т. С. Совкова
Кандидат фіз.-мат. наук, доцент,
доцент кафедри фізики, Південноукраїнський національний університет
імені К. Д. Ушинського, Одеса, Україна,
sovkovatatjana@rambler.ru

УДК 621.78-978. 004.94 PACS 02. 05.12.31.36.37
DOI: 10.31651/2076-5851-2019-1-3-8

ОЦІНКА ЕВОЛЮЦІЇ ПОР У α-ЗАЛІЗІ ПІД НЕЙТРОННИМ ОПРОМІНЕННЯМ

Результати моделювання кінетики кластерів точкових дефектів методом кластерної динаміки використовуються для оцінки еволюції пор у залізі під нейтронним опроміненням. В рамках моделі міжзеренного руйнування оцінено вплив зміни тепературі на механічну стабільность заліза, яке опромінено в науково-дослідному реакторі БР-2.

Ключові слова: нейтронне опромінення, еволюція пор, кластерна динаміка, зміна температури, α -залізо.

1. Вступ

Зміна механічних властивостей корпусу реактора атомних станцій відбувається внаслідок низки фізичних процесів на нано-, мікро-, мезо- та макрорівнях як у часі, так і просторі. Метод молекулярної динаміки, метод Монте-Карло та квантовомеханічний метод (*ab*-initio метод) застосуваються для дослідження каскадної стадії взаємодії опромінення (електронів, нейтронів та іонів) з реакторними матеріалами, яка триває від 10^{-15} до 10^{-12} секунд в області розміром до 10 нм. Метод кластерної динаміки дозволяє вивчати довготривалу кінетику кластерів точкових дефектів (вакансій та міжвузлей), а також кластерів та преципітатів, до складу якіх входять точкові дефекти та легуючі елементи реакторних сплавів. За такими результатами розрахунків кластерної динаміки як концентрація, середній розмір та чисельна щільність кластерів та преципітатів можливо розрахувати зміну межі текучості, зумовлену опроміненням. Але дотепер

актуальною задачею реакторного матеріалознавства є врахування впливу опромінення на фізичний механізм їх пластичної деформації та руйнування. Представлена стаття присвячена одному з аспектів руйнування опроміненних матеріалів, який базується на врахуванні виникнення та еволюції пор при навантаженні.

2. Оцінка еволюції пор

У [1] запропонована фізико-механічна модель міжзеренного руйнування, яке спричинено еволюцією пор, для оцінки механічної стабільності реакторних сталей. Критерій мікропластічного коллапса (критерій міжзеренного руйнування) у [1] записується у вигляді:

$$\frac{dF_{eq}}{dk_p} = (1 - S_\Sigma)\frac{d\sigma_{eq}}{dk_p} - \sigma_{eq}\frac{dS_\Sigma}{dk_p}, \tag{1}$$

де F_{eq} – інтенсивність напруги $F_{eq} = \sqrt{\frac{3}{2}S_{ij}S_{ij}}$; $S_{ij} = F_{ij} - F_m\delta_{ij}$, $F_m = F_{ii}/3$, S_Σ - відносна площа пор, тобто площа пор, віднесена до одиниці площі деформованої грані зерна, σ_{eq} – інтенсивність ефективних напружень $\sigma_{eq} = \frac{F_{eq}}{1 - S_\Sigma}$, k_p – інтенсивність приросту пластичної деформації $k_p = \int d\varepsilon_{eq}^p$, $d\varepsilon_{eq}^p = d\varepsilon_{ii}^p/3$.

Величина відносної площи S_Σ пор знаходиться з рівняння (2):

$$S_\Sigma = \frac{S_{gb}d_g^2}{\left(d_g^3 + V_{gb}d_g^2\right)^{2/3}} = \frac{S_{gb}}{\left[1 + \frac{V_{gb}}{d_g}\right]^{2/3}} = C_S S_{gb}, \tag{2}$$

де площа пор та об`єм на одиницю площі (S_{gb} та V_{gb}) визначаються формулами (3) та (4), відповідно:

$$S_{gb} = \pi\sum_{j=1}^{M}\left(R_j^M\right)^2\rho_j \tag{3}$$

$$V_{gb} = \frac{4}{3}\pi h(\psi)\sum_{j=1}^{M}(R_j^M)^3\rho_j \tag{4}$$

Тут R_j^M – радіус пори j-го типу, тобто пори, яка зародилася на j-му часовому інтервалі навантаження, d_g – розмір зерна полікристала, ξ^{sr}_{eq} – швидкість непружної деформації; $\rho_j = \alpha_{Fj}\,(\xi^{sr}_{eq})_j\Delta t_j$ – кількість пор на одиницю площи, що народились на j - му етапі навантаження за час Δt_j; $h(\psi) = (1/(1+\cos\psi) - 0{,}5\cos\psi)\sin\psi$, ψ – кут між дотичної до поверхні пори та площиною границі зерна, на якій розміщена пора; α_{Fj} – швидкість народження пор при нейтронному опроміненні, яка визначається за рівнянням (5):

$$\alpha_{Fj} = \alpha_{\text{int}}\left(\left(\sigma_o + \Delta\sigma\right)/\sigma_o\right)^m, \tag{5}$$

де α_{int} – швидкість народження пор в відсутності нейтронного опромінення, σ_o =200МПа – межа текучості для комерційно чистого α-заліза [2], m – константа матеріала, Δσ- зміна межі текучості, що зумовлено нейтронним опромінюванням.

Часова залежність Δσ для режиму опромінення [3,4] в науково-дослідному реакторі БР-2 (м. Мол, Бельгія) визначалась з результатів кластерної динаміки щодо еволюції середнього розміру та чисельної щільності кластерів у [5] та підходу [6] для постійної температури 300°C корпусу реактора та її зменшення від 300°C до 123°C (Рис.1). Еволюція розміра пори R розраховується з рівняння (6):

$$R_j^M = R_j^{M-1} + f_1\left(\frac{\Lambda_q}{R_j^{M-1}}, q_m\right) R_j^{M-1}\left(\xi_{eq}^{cp}\right)_j \Delta t_j \qquad (6)$$

Тут $M > 1, R_j^1 = R_0$

$$f_1\left(\frac{\Lambda_q}{R}, q_m\right) = \frac{1}{h(\psi)}\left\{\frac{1}{2}\left[\left(\frac{\Lambda_q}{R}\right)^3 f\left(\frac{\Lambda_q}{R}\right) - \frac{3}{4}\right] + 0,3(q_m)^r \exp(1,5q_m)\right\} \qquad (7)$$

$$f\left(\frac{\Lambda}{R}\right) = \left[\ln\frac{R+\Lambda}{R} + \left(\frac{R}{R+\Lambda}\right)^2\left(1 - \frac{1}{4}\left(\frac{R}{R+\Lambda}\right)^2\right) - \frac{3}{4}\right]^{-1}; \quad \Lambda = \left(\frac{D_\Lambda \sigma}{\xi^{cp}}\right)^{1/3}; \quad D_\Lambda = \frac{\Omega D_b \delta_b}{kT_a}$$

Тут Λ – параметр дифузійного шляху, що визначає розмір зони, зростання якої обумовлено дифузією вакансій [7], Ω – атомний об'єм, δ_b – дифузійна товщина границі зерна, D_b – коефіцієнт зернограничної дифузії, T_a – абсолютна температура.

Еволюція відносної площини пор у α-залізі під навантаженням і опроміненням в науково-дослідному реакторі БР-2 за режимом [3,4] при зменшенні його температури від 300°C до 123°C у порівнянні з постійної температури реактора (T=300°C) для значень параметрів: D_v=7,36×10^{-20} м^2/с; d_g = 2,5×10^{-4} м; ; $\Omega = \Omega_{Fe\ bcc}$ = 1,779×10^{-29} м^3; q_m=1; σ = 2×10^7 Па; δ_b = 2,5×10^{-6} м; a_{int} = 10^6 с$^{-1}$ м$^{-2}$; ξ_{cr} = 10^{-5}; ψ = 90^0; $R^1_j = R_0$= 5×10^{-10} м; m = 2 наведена на рис. 2.

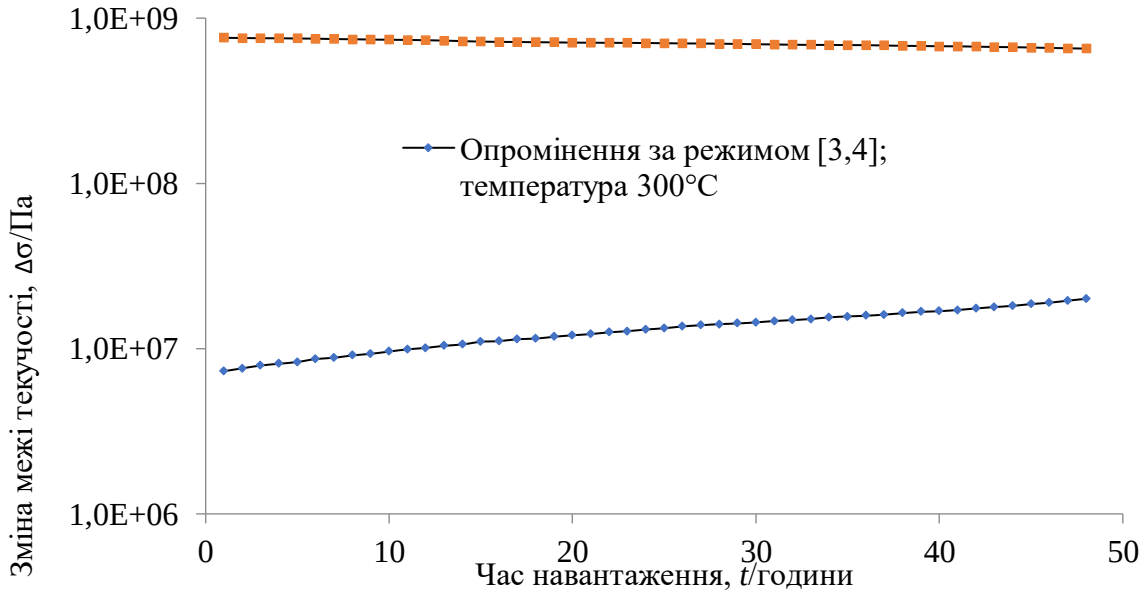


Рис. 1. Розрахована методом кластерної динаміки зміна межі текучості α-заліза, що зумовлена опромінюванням нейтронами у залежності від часу, коли температура науково-дослідного реактора БР-2 була зменшена від 300°C до 123°C за режимом у порівнянні з випадком постійної температури 300°C.

Fig. 1. Calculated by the method of cluster dynamics change in yield strength of α - iron, which is caused by neutron irradiation, depending on the time when the temperature of the research reactor BR-2 was reduced from 300°C to 123°C in comparison with the case of a constant temperature of 300°C.

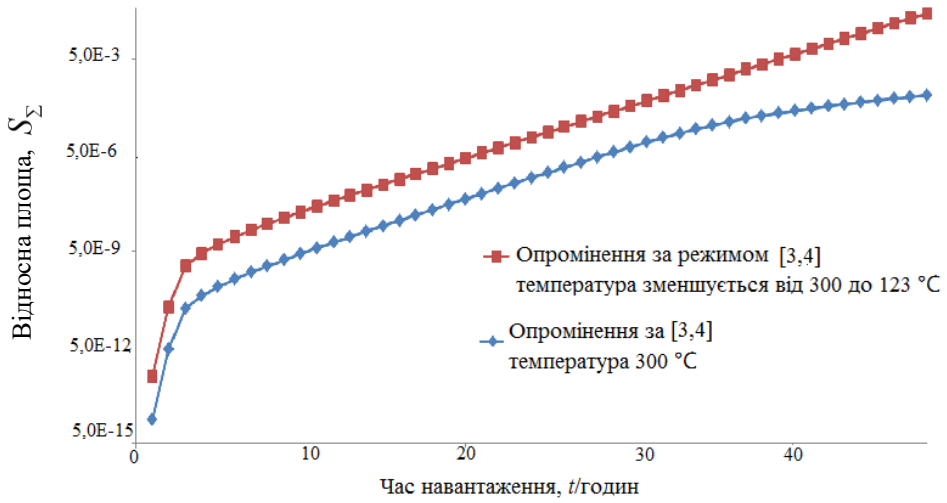


Рис.2. Еволюція у часі відносної площі пор, S_Σ у α-залізі під навантаженням, що опромінено за режимом [3,4] в науково-дослідному реакторі БР-2 при температурі 300°C та при зменшенні температури від 300 до 123°C.

Fig.2. Evolution in time of relative pore area, S_Σ in iron under load, irradiated under the regime [3,4] in the research reactor BR-2 at a temperature of 300°C and at a temperature decrease from 300 to 123°C.

Отож відносна площа пор у залізі при внутрішньому тиску 20 МПа, яке має місце в атомних реакторах водо-водяного типу, та опроміненні з нейтронним флаксом $1{,}39\times10^{-7}$ dpa/c (9×10^{17} н/м^2/c, E > 1МеВ) [3,4] зростає за дві доби до 0,0004 та 0,14 при постійній температурі реактора 300°C та при зменшенні температурі від 300 до 123°C, відповідно. Отож матеріал реактора при зменшенні його температури стає більш механічно нестабільним ніж у випадку постійної температури реактора.

3. Висновки

Зменшення температури корпуса науково-дослідного реактора БР-2 (м. Мол, Бельгія) від 300 до 123°C при опроміненні з нейтронним флаксом $1{,}39\times10^{-7}$ dpa/c (9×10^{17} н/м^2/c, E > 1МеВ) призводить до зростання відносної площа пор у α-залізі (втрати механічної стабільності) у порівнянні з випадком експлуатації вказаного реактора при постійній температурі 300°C.

Список використаної літератури:

1. Марголин Б. З. Моделирование разрушения материалов при длительном статическом нагружении в условиях ползучести и нейтронного облучения. Сообщение 2. Прогнозирование длительной прочности аустенитных материалов / Б. З. Марголин, А. Г. Гуленко, И. П. Курсевич, А. А. Бучатский // Проблемы прочности. – 2006. – № 5. – С. 5-15. – Режим доступу: http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/47871
2. Lucon E. Tensile properties of commercially pure, high-purity and ultra-high-purity iron: Results of an international round-robin / Lucon E., Lucon E., Abiko K., Lambrecht M., Rehmer B. – US Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology, 2015. – 36 P. http://dx.doi.org/10.6028/NIST.TN.1879
3. Gokhman A. Cluster dynamics simulation of point defect clusters in neutron irradiated pure iron / A. Gokhman, F. Bergner // Radiation Effects and Defects in Solids: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology. – 2010. – Vol 165, №3, – P. 216–226. . – Режим доступу: https://doi.org/10.1080/10420151003631928

4. Kondria M. Cluster dynamics simulation of the flux effect for neutron irradiated pure iron / M. Kondria, A. Gokhman // Radiation Effects and Defects in Solids: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology. – 2019. – Vlo. 174,№ 1-2. – P. 56-65. – Режим доступу: https://doi.org/10.1080/10420150.2019.1577849
5. Гохман О. Р. Дослідження методом кластерної динаміки впливу зміни температури на нейтронну крихкість α-заліза / О. Р. Гохман, М. С. Кондря, Т. С. Совкова // Вісник Черкаського університету. Серія «Фізико-математичні науки». –2018. – №1, С. 12-20. – Режим доступу: https://doi.org/10.31651/2076-5851-2018-1-12-20
6. Bergner F. Contributions of Cu-rich clusters, dislocation loops and nanovoids to the irradiation-induced hardening of Cu-bearing low-Ni reactor pressure vessel steels / F. Bergner, F. Gillemot, M. Hernández-Mayoral, M. Serrano, G. Török, A. Ulbricht, E. Altstadt // *Journal of Nuclear Materials. – 2015. – № 461*. – P. 37–44. – Режим доступу: https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.02.031
7. Speight M. V. Vacancy potential and void growth on grain boundaries / M. V. Speight, W. Beere // Metal Sci. – 1975. – Vol. 9, №4. – P. 180-191. – Режим доступу: https://doi.org/10.1179/030634575790445161

References:

1. Margolin B. S., Gulenko A. G., Kursevich I. P., Buchatskiy A. A. (2006). Modelirovanie razrusheniya materialov pri dlitelnom staticheskom nagruzhenii v usloviyah polzuchest i neytronnogo oblucheniya. Soobsch. 1. Fiziko-mehanicheskaya model. *Probl. prochnosti*, 3, 5-22 Retrieved from http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/47871
2. Lucon E., Lucon E., Abiko K., Lambrecht M., Rehmer B. (2015). Tensile properties of commercially pure, high-purity and ultra-high-purity iron: Results of an international round-robin. *US Department of Commerce, National Institute of Standards and Technology*. Retrieved from http://dx.doi.org/10.6028/NIST.TN.1879
3. Gokhman A., Bergner F. (2010). Cluster dynamics simulation of point defect clusters in neutron irradiated pure iron. *Radiation Effects and Defects in Solids: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology, 165(3),* 216–226. Retrieved from https://doi.org/10.1080/10420151003631928
4. Kondria M., Gokhman A. (2019). Cluster dynamics simulation of the flux effect for neutron irradiated pure iron. *Radiation Effects and Defects in Solids: Incorporating Plasma Science and Plasma Technology, 174(1-2),* 56-65. Retrieved from https://doi.org/10.1080/10420150.2019.1577849
5. Gohman O. R., Kondrya M. S., Sovkova T. S. (2018). Doslidzhennya metodom klasternoї dinamiki vplivu zmini temperaturi na neytronnu krihkist' α -zaliza, *Visnyk Cherkaskoho Universytetu. Seriia «Fizyko-Matematychni Nauky» (Bulletin of Cherkasy University. Series "Physics and Mathematics")*, 1, 12-20. Retrieved from https://doi.org/10.31651/2076-5851-2018-1-12-20
6. Bergner F., Gillemot F., Hernández-Mayoral M., Serrano M., Török G., Ulbricht, A., Altstadt E. (2015). Contributions of Cu-rich clusters, dislocation loops and nanovoids to the irradiationinduced hardening of Cu-bearing low-Ni reactor pressure vessel steels. *Journal of Nuclear Materials,* 461, 37–44. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2015.02.031
7. Speight M. V. Beere W. (1975). Vacancy potential and void growth on grain boundaries. *Metal Sci.*, 9(4), 180-191. Retrieved from https://doi.org/10.1179/030634575790445161

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

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

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

ESTIMATION OF THE EVOLUTION OF PORES IN α - IRON UNDER NEUTRON IRRADIATION

Summary. *Changes in the mechanical properties of the reactor body of nuclear power plants are due to a number of physical processes at nano-, micro-, meso- and macro-levels both in time and space. The molecular dynamics method, the Monte Carlo method and the quantum mechanical method (ab-initio method) are used to study the cascade stage of interaction of irradiation (electrons, neutrons and ions) with reactor materials, which lasts from 10-15 to 10-12 seconds in the size range up to 10 nm. The cluster dynamics method allows to study the long-term kinetics of point defect clusters (vacancies and internodes), as well as clusters and precipitates, which include point defects and alloying elements of reactor alloys. Based on the results of cluster dynamics such as concentration, average size, and numerical density of clusters and precipitates, it is possible to calculate the change in yield stress caused by irradiation. But so far, the urgent task of reactor materials science is to take into account the effects of irradiation on the physical mechanism of their plastic deformation and destruction. This article is devoted to one of the aspects of destruction of irradiated materials, which is based on taking into account the origin and evolution of pores during loading. A physical and mechanical model of intergranular fracture, which is caused by the evolution of pores, is proposed to evaluate the mechanical stability of reactor steels. The time dependence of the increase of the yield strength for the irradiation regime in the BR-2 research reactor (Mol, Belgium) was determined from the results of cluster dynamics for the evolution of the average size and numerical density of clusters for a constant temperature of 300 °C of the reactor vessel and its decrease from 300 °C to 123 °C. The evolution of the pore size and the magnitude of the relative plane of pores are calculated from the kinetic equations.*

Keywords: neutron irradiation, pore evolution, cluster dynamics, temperature change, α-iron.

Одержано редакцією 18.07.2019
Прийнято до друку 23.09.2019

ORCID: 0000-0002-2594-5559
A. M. Gusak
Doctor of physical and mathematical sciences, Professor,
Honored Worker of Science and Technology of Ukraine,
Leading Researcher, Laboratory of Mathematical Physics, Department of Physics of Educational-Scientific Institute of Informational and Eduational Technologies,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
amgusak@ukr.net

ORCID: 0000-0003-4845-8769
V. M. Pasichna
Master student of physics,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
pasichna.vika2803@gmail.com

УДК 538.93
DOI: 10.31651/2076-5851-2019-1-9-30
PACS: 02.70.Uu, 07.05.Tp, 66.30.-h, 68.35.Fx, 68.35.bd, 68.55.A− , 81.30.Hd

NUCLEATION AND COMPETITION OF COMPOUNDS IN STRONGLY INHOMOGENEOUS OPEN SYSTEMS – NEW DEVELOPMENTS*

Competitive nucleation of an intermediate phase in a sharp concentration gradient proceeds usually at the initial stages of the solid-state reaction between materials. Theory of nucleation at such conditions has almost 40 years of history briefly reviewed and discussed in the present paper. This theoretical treatment is based on two basic ideas: (1) kinetic suppression of the emerging embryos/nuclei by the fast-growing neighboring phases, (2) thermodynamic suppression of nucleation by sharp concentration gradients. Here some new theoretical and simulation results in this field are presented, as well as their experimental verifications.

Keywords: diffusion, nucleation, phase growth, supersaturation, concentration gradient, Monte Carlo method, solid solution.

1. Introduction

With nucleation in a sharp concentration gradient is meant, at least in this paper, nucleation of intermediate phases in the contact zone of two solid materials. So, we consider nucleation at the initial stage of solid-state reactions. In most cases, the initial contact zone is a region of nanometric sizes around a 2D-contact (initial interface) [1], but it can be as well a nanometric zone around a 1D (linear) contact or even 0D (point) contact [2- 4]. Chemical phenomenon of solid-state reaction, from the physical point of view, can be considered as a chain of competitive phase transformations in the evolving composition profiles with initially sharp concentration gradients. If the driving force of the phase transformation is large, then the nucleation barrier is low and nucleation is not the controlling stage of reaction. Yet, reactions can, generally, proceed via different, alternative evolution paths (alternative chains of reactions). As known from the Ostwald rule and its modern interpretation [5,6], nature chooses the evolution path with maximal nucleation rate (which commonly corresponds to the minimal nucleation barrier). Therefore, we should compare the nucleation barriers for all possible paths even if all these barriers are low. Moreover, very often the appearance of the first phase to nucleate and grow at the contact may drastically change the nucleation rates for subsequent transformations.

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

Thus, nucleation of intermediate phases during solid-state reactions have two main peculiarities:

(1) The nuclei/embryos of the intermediate phase are formed in the presence of external fluxes. It follows that nucleation can be kinetically suppressed or kinetically promoted by these external fluxes.

(2) Nucleation proceeds in the very sharp gradients of chemical potential and concentration. It follows as a consequence that, in general, these gradients affect the value of the nucleation barrier. Here we do not mean the Cahn-Hilliard gradient terms leading to a diffusive interface between nucleus and parent phase(s), but the gradient terms related to various driving forces of transformation in the “left boundary”, “central” and “right boundary” regions of the nucleus. In order that such a mechanism can be effective, the contact zone should be of a size of few nanometers, but it is just the situation at the initial stage of solid-state reactions!

The first attempt to take into account the peculiarity 1 (kinetic suppression of nucleation by the divergencies of external fluxes) was made in [7] and developed further in [8-12]. This approach provides us with the prediction of possible phase formation sequences and of the kinetic suppression periods for each phase starting from the second phase to form (however, it could not predict the incubation period for the first phase to form). For example, the formation and growth of phase 2 nuclei are kinetically suppressed by the growing neighboring phase layer when its thickness satisfies the following condition:

$$\Delta X_1 < \Delta X_1^{*} = \frac{1-C_2}{1-C_1}\frac{D_1\Delta C_1}{D_2\Delta C_2} l_2^{cr} \qquad (1)$$

where l_2^{cr} is a longitudinal size of the phase 2 critical nucleus at the interface 1/B. Here $D_1\Delta C_1, D_2\Delta C_2$ are the Wagner integrated diffusivities [13-16]. An account of peculiarity 2 (thermodynamic constraints on nucleation in a the sharp concentration gradient) was made by us first simultaneously with Pierre Desre [17-20] and later jointly with P. Desre and F. Hodaj [21-24]. In brief, the results can be summarized as follows: The influence of concentration gradient in the nucleation region on the dependence of Gibbs free energy on nuclei size or volume depends on the so-called nucleation mode (polymorphic, lateral, or total-mixing one). It differs for two possible thermodynamic conditions at which such processes may occur:

(1) The composition of the intermediate new phase can be provided by the common down-hill diffusion within the old metastable phase (Fig.1).

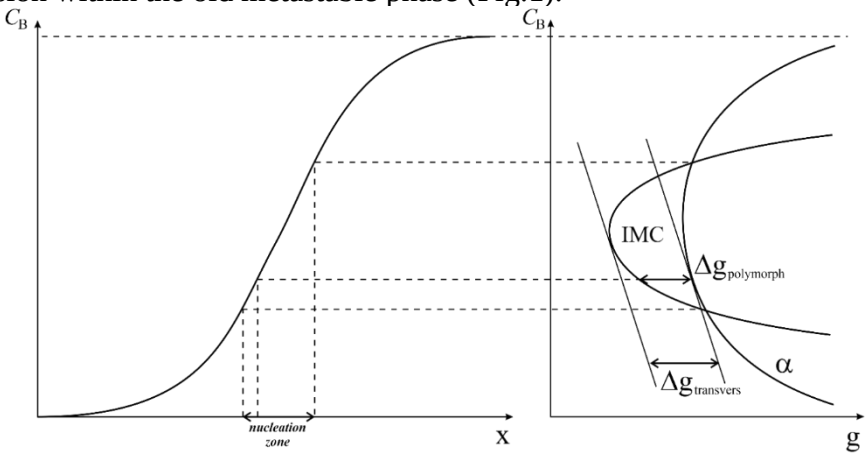


Fig. 1. Right: Composition dependence of the Gibbs free energy of the metastable parent phase with full metastable solubility and new intermediate phase, and also local driving forces of nucleation by: polymorphic – a, transversal (lateral) – b, and total mixing (longitudinal) – c modes. Left: Evolution of the concentration profile within the metastable parent phase with full solubility – a spatial region within which the nucleation is favorable, is widening with time.

The solubility of the two-parent phases (i-1) and (i+1) is limited, so that the new phase "i" can be formed only as the result of two simultaneous decompositions in two metastable phases divided by an interface, i.e., phase (i-1) is supersaturated with B and phase (i+1) is supersaturated with A (Fig.2).

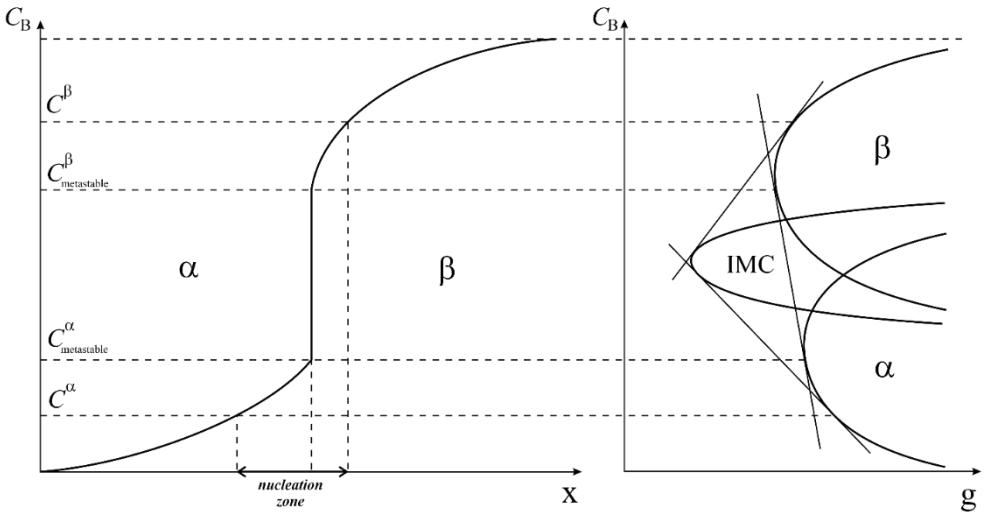


Fig.2. Stable and metastable equilibria in a binary system with limited solubility in the parent phases α and β. Compositions within intervals $\left(c_{\alpha\gamma}, c_{\alpha\beta}\right)$, $\left(c_{\beta\alpha}, c_{\beta\gamma}\right)$ correspond to metastable (supersaturated) alloys and provides the decomposition starting from nucleation of the γ-phase in the reactions $\alpha^{metast} \to \alpha + \gamma, \beta^{metast} \to \beta + \gamma$ at both sides of the initial α / β - interface. The right part of the figure shows the concentration dependencies for Gibbs free energies of all phases. The left part presents the typical concentration profile provided by interdiffusion before nucleation of the intermediate phase. The spatial interval between α^m and β^m around the concentration step shows the region within which nucleation is favorable.

For case (1) we discovered a new relation for the work of critical cluster formation adding the fifth-power size term to the well-known Gibbs dependence:

$$\Delta G\left(R\right) = \alpha R^2 - \beta R^3 + \gamma \left(\nabla C\right)^2 R^5 . \tag{2}$$

Here the coefficient γ is positive for polymorphic and transversal modes and negative for total-mixing mode. This relation can be further advanced. Actually, more correct is a dependence on the nucleus volume plus the nucleus shape dependence on volume – this problem was thoroughly analyzed in [1, 18, 21-24] and will not be discussed here. The main consequence of our result expressed by eq.(2) is a suppression of nucleation unless the concentration gradient becomes smaller (due to diffusion) than some critical value.

For case (2) the dependence is somewhat different – it contains a fourth-power term instead of fifth-power. In addition, it also contains a combination of concentration gradients on both sides of the initial α / β - interface:

$$\Delta G\left(R\right) = \alpha' R^2 - \beta' R^3 + \gamma' q^2 R^4 , \tag{3}$$

$$q^2 = \frac{A_\alpha A_\beta}{A_\alpha + A_\beta}, A_\alpha = \left(C_{\gamma\alpha} - C_{\alpha\beta}\right) \left.\frac{\partial^2 g}{\partial C^2}\right|_{C_{\alpha\beta}} \left.\left(\nabla C\right)\right|_{C_{\alpha\beta}}, A_\beta = \left(C_{\beta\alpha} - C_{\gamma\beta}\right) \left.\frac{\partial^2 g}{\partial C^2}\right|_{C_{\beta\alpha}} \left.\left(\nabla C\right)\right|_{C_{\beta\alpha}}$$

(notations coincide with the those used in Fig.2)

In 2011 we came back to kinetic suppression ideas, but on more rigorous basis than in 1982. Namely, we introduced the concept of Flux Driven Nucleation (FDN) which can be

actually denoted also as FAN (Flux Assisted Nucleation) or FIN (Flux Inhibited Nucleation) [25].The main idea of this concept is using Fokker-Planck (FP) approach for the theoretical description of nucleation in the cluster size space (just as in classical nucleation theory (CNT)) but with two terms for the drift of nuclei/embryos in the size space:

$$\Delta\nu^{total} \cong \Delta\nu^{internal} + \Delta\nu^{external} \quad . \tag{4}$$

The first term in the right-hand side of eq.(4) is a common drift term caused by the size dependence of the Gibbs free energy change due to nucleation:

$$\Delta\nu^{internal}(n) = \frac{\bar{\nu}(n)}{kT}\cdot\left(-\frac{\partial\Delta G}{\partial n}\right)$$

(n is the number of monomers – say, atoms or molecules inside nucleus). The second term is caused by the divergence of external fluxes. For example, as shown in [25], in the case of disc-like nuclei of phase 2 formation at the interface of the growing layer of phase 1 and material B the first and the second terms are:

$$\Delta\nu^{internal}(n_2) = \frac{\bar{\nu}(n_2)}{kT}\cdot\left(\Delta g_{1+B\to 2} - \frac{2}{3}\tilde{\gamma}s_0 n_2^{-2/3}\right), \tag{5a}$$

$$\Delta\nu^{external} = -\frac{\pi R_2^2/\Omega}{C_2 - C_1}\cdot\frac{D_1\Delta C_1}{\Delta X_1} = -\frac{(\pi/\Omega)^{1/3} n_2^{2/3}}{C_2 - C_1}\left(\frac{\gamma_i}{\Delta\gamma}\right)^{2/3}\cdot\frac{D_1\Delta C_1}{\Delta X_1} \quad . \tag{5b}$$

(here R_2 is a radius of disc-like nucleus of phase 2, γ_i, $\Delta\gamma$, γ-various combinations of surface tensions between phases – for details see [25])

In [25] we demonstrated that the inclusion of external fluxes into the FP-scheme provides us with an effective nucleation barrier of the form

$$\Delta G^{eff}(n) = \Delta G(n) - kT\int_0^n \frac{\Delta\nu^{external}(n')}{\bar{\nu}(n')}dn' \, . \tag{6}$$

In the case of compound 2 nucleation at the interface 1/B of the already growing phase layer 1, this effective dependence can be reduced to the form similar to eq. (3):

$$\Delta G^{eff}(n_2) = a_{surf} n_2^{2/3} - a_{bulk} n_2^1 + a_{inhib}\frac{D_1\Delta C_1}{\Delta X_1} n_2^{4/3} \quad . \tag{7}$$

(exact definitions of coefficients a_{surf}, a_{bulk}, a_{inhib} are given in [25])

Simple analysis shows that this dependence is monotonically increasing (nucleation is kinetically suppressed) if the thickness of the growing layer 1 is less than some threshold value given by

$$\Delta X_1 < \Delta X_1^* = \frac{32 a_{surf}}{9 a_{bulk}^2} a_{inhib} D_1 \Delta C_1 \quad . \tag{8}$$

The substitution of the realistic parameters into this equation results in values of the threshold thickness in the range from tens to hundreds of nanometers [25].

A comprehensive review of the developments connected with the account of peculiarities 1 and 2 in nucleation in solid-state reactions was published in 2010 [1]. In the present paper, we will discuss some new developments in theory and simulation as well as experimental verification of the above-described concepts.

2. New developments of the kinetic suppression concept

2.1. Suppression of silicide nucleation at the point contact reaction between nanowires

About 12 years ago, a new type of nano-reactions was discovered – silicide formation due to the contact of a silicon nanowire and a metal (first of all, Ni) nanowire or nanoparticle [2-4,

26-27]. In this case the contact is formally point-like (actually, nanometer-sized or even Angstroem-sized) – see Fig.3.

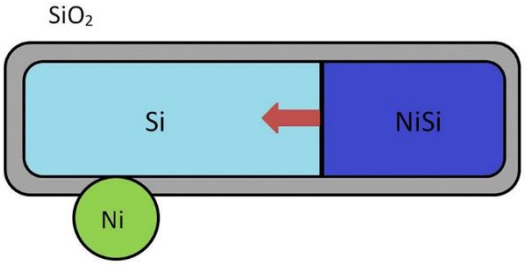


Fig.3. Growth of the intermediate phase proceeds far from the point contact, and the growing phase is not the common Ni_2Si phase.

Moreover, silicon nanowire (with typical diameter about 20 nm) is covered by the natural amorphous oxide of 1-2 nm thickness. Most probably, in the place of contact this very thin oxide layer is damaged, and metal atoms penetrate into Si nanowire via this damaged “window” of atomic size. The results and kinetics of this reaction are very interesting. For example, in case of Ni the NiSi silicide appears inside Si nanowire and grows, which is expectable. Yet, the phase which was nucleated, the place of nucleation, and the way of further growth seemed to be unexpectable. Indeed, in typical Ni-Si thin film couples the first phase to grow is Ni_2Si, second is monosilicide NiSi, and third is $NiSi_2$ (usually at sufficiently high temperatures). On the contrary, in point contact reaction the nucleated phase is monosilicide, NiSi. In the thin-film couples the new phases are nucleated at the interface Ni-Si. On the contrary, in point contact reaction, nothing is nucleated near the contact point – instead, NiSi is nucleated far from the contact - typically, at the end of Si nanowire or between the contact points in case of multiple contacts. After nucleation, the further growth of silicide proceeds in stop-and-go mode: each new atomic layer waits a few seconds before nucleation of the island and then very fast lateral growth of atomic layer takes place – see Fig.4.

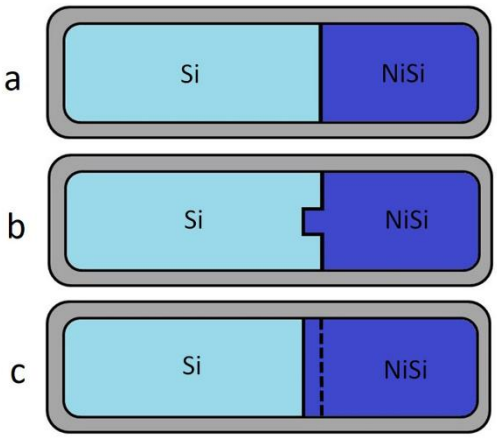


Fig.4. Stop-and-go growth of silicide along the nanowire

Such growth mode with repeating nucleation of 2D-islands was explained and described in [3], but the absence of nucleation at the contact was not discussed. We will do this here and now.

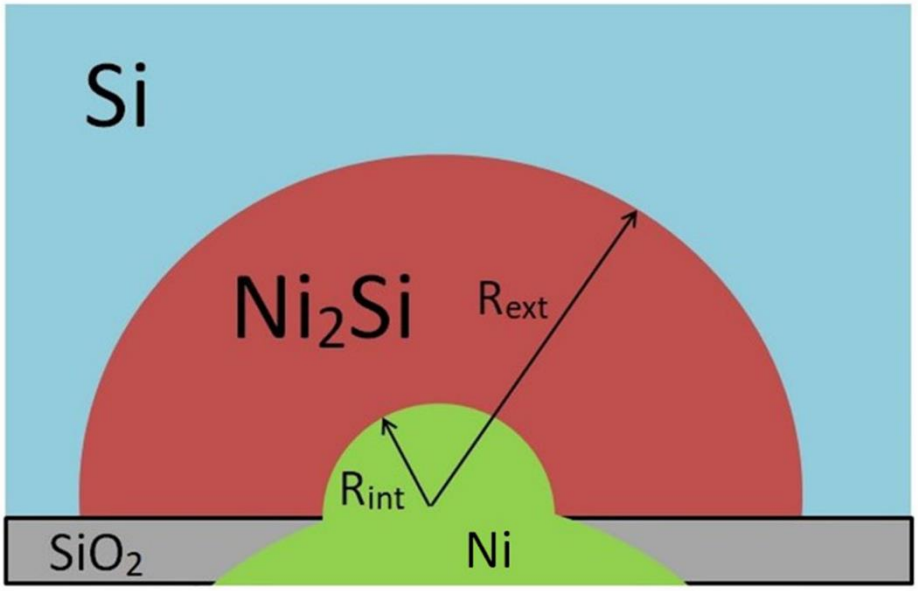


Fig. 5. Nucleus of silicide around point contact with Ni as a traffic-jam configuration for Ni-flux, leading to decomposition of nucleus due to interstitial diffusion of Ni into Si.

Let us suppose that just around the contact place inside silicon the critical nucleus of Ni2Si is formed (Fig. 5). For simplicity, the nucleus is considered to be a hemispherical shell with an inner radius $R_{\text{int}} = R_{contact} = 0.2nm$ and an external radius $R_{ext} = R_{crit}$. It's critical size can be evaluated from simple thermodynamic considerations:

$$\Delta G = -\Delta g \cdot \frac{2\pi}{3\Omega}\left(R_{ext}^3 - R_{\text{int}}^3\right) + \gamma_{i/Si} \cdot 2\pi R_{ext}^2 + \gamma_{i/Ni} \cdot 2\pi R_{int}^2 + \left(\gamma_{i/SiO2} - \gamma_{Si/SiO2}\right) \cdot \pi\left(R_{ext}^2 - R_{\text{int}}^2\right),$$

$$\frac{\partial \Delta G}{\partial R_{ext}} = 0 \Rightarrow R_{ext} = \frac{2\gamma_{i/Si} + \left(\gamma_{i/SiO2} - \gamma_{Si/SiO2}\right)}{\Delta g}\Omega .$$

Since this phase, in our virtual model, appears like "traffic jam" hindering the supply of Ni into silicon, very important is, what is the flux passing through this spherical shell. Taking steady-state approximation in spherical symmetrical case [28], one gets for the total flux

$$J^{total} = -2\pi r^2 \tilde{D}\frac{\partial C}{\partial r} \approx const\ over\ r = \frac{\int_{R_{\text{int}}}^{R_{ext}} \frac{J^{total}}{r^2} dr}{\int_{R_{\text{int}}}^{R_{ext}} \frac{1}{r^2} dr} = -2\pi \frac{\int_{\Delta C} \tilde{D} dC}{\frac{1}{R_{\text{int}}} - \frac{1}{R_{ext}}} = -2\pi R_{ext} R_{int} \frac{\tilde{D}\Delta C}{R_{ext} - R_{int}} .$$

As we can see, the total flux is controlled by the window radius R_{int}.

Thus, the flux densities at the internal and external boundaries are easily determined:

$$j_{\text{int}} = \frac{J^{total}}{2\pi R_{\text{int}}^2} = -\frac{R_{ext}}{R_{int}} \frac{\tilde{D}\Delta C}{R_{ext} - R_{int}}, \quad j_{ext} = \frac{J^{total}}{2\pi R_{ext}^2} = -\frac{R_{int}}{R_{ext}} \frac{\tilde{D}\Delta C}{R_{ext} - R_{int}} .$$

The velocity of motion of the external boundary is determined by the flux balance equations with difference of nickel flux densities at both sides of i/Si, divided by the difference of molar fractions of nickel at the same sides of the interface.

$$\left(\frac{2}{3} - C_{Ni}(Si)\right)\frac{dR_{ext}}{dt} = \frac{R_{int}}{R_{ext}} \frac{\tilde{D}\Delta C}{R_{ext} - R_{int}} - D_{Ni}^{interst}(Si)\frac{C_{Ni}^{Si/i} - \bar{C}_{Ni}}{R_{ext}} . \quad (9)$$

Here $C_{Ni}^{Si/i}$ is the equilibrium concentration of Ni at the silicon side of the interface silicon/silicide, $\bar{C}_{Ni}$ is a concentration of Ni in silicon. Nucleation of Ni2Si at the point contact is suppressed if $\frac{dR_{ext}}{dt} < 0$ (each newborn nucleus at the point contact is immediately dissolved by diffusion of nickel into the silicon matrix), which means

$$\bar{C}_{Ni} < \bar{C}_{Ni}^{crit}, \quad \bar{C}_{Ni}^{crit} = C_{Ni}^{Si/i} - \frac{R_{int}}{R_{ext} - R_{int}} \frac{\tilde{D}\Delta C}{D_{Ni}^{interst}(Si)}. \tag{10}$$

In other words, $\bar{C}_{Ni}^{crit}$ is the concentration of Ni in silicon which should be reached to make possible the successful nucleation of the silicide at the “window” (place of point contact between silicon nanowire and metal nanowire or nanoparticle). Three peculiarities of the point contact assist to fulfill this condition:

A. Traffic-jam effect due to small ratio, $\frac{R_{int}}{R_{ext}} << 1$. In the planar case, this parameter would be UNITY.

B. Wagner integrated diffusivity, $\tilde{D}\Delta C$, for nickel silicide (which can be expressed in terms of bulk tracer diffusivity of Ni in silicide and interstitial diffusivity of Ni in Si) is much less than the interstitial diffusivity of nickel via silicon lattice, so that $\frac{\tilde{D}\Delta C}{D_{Ni}^{interst}(Si)} \sim \frac{D_{Ni}^{*}}{D_{Ni}^{interst}(Si)} \frac{\Delta g}{kT} << 1$

C. There is no back diffusion of silicon into Ni.

Before reaching the level of concentration corresponding to critical conditions given by eq.(10), this concentration inside silicon nanowire will satisfy the condition of NiSi nucleation outside the contact area. Thus, suppression of silicide nucleation will continue till reaching saturation. In a saturated solution nucleation is more probable for heterogeneous nucleation of NiSi at the defect places of silicon nanowire [29].

2.2. Cu_3Sn suppression criterion for solid copper – molten tin reaction

The formation of the Cu_3Sn phase in soldering reactions increases the probability of failure at the solder contacts. It happens due to Kirkendall voiding caused by different diffusion rates of copper and tin through the IMC layer plus non-ideal vacancy sinks at Cu/Cu_3Sn interface. A criterion of suppression of this phase nucleation by the fast-growing scallop-like Cu_6Sn_5 compound is presented below.

In soldering of copper by the liquid Sn-based solder the thickness of the Cu_3Sn phase is much lower than that of the Cu_6Sn_5 phase. The reason of this phenomenon is the different nature of diffusion within Cu_3Sn and Cu_6Sn_5 layers during the reaction between molten solder and copper. Diffusion across Cu_3Sn is a solid-state diffusion. Contrary to this, Cu_6Sn_5 layer has a different morphology and different diffusion mechanism: the growth of Cu_6Sn_5 scallops takes place at the solder/metal interface by rapid liquid state diffusion through nanometric liquid channels between Cu_6Sn_5 scallops, leading thus to a rapid growth rate of this phase [30,31]. The first phase that forms and grows at the liquid solder/Cu interface is η-Cu_6Sn_5 phase and it is only afterward that the growth of the ε-Cu_3Sn phase occurs at Cu/Cu_6Sn_5 interface.

Let us assume that ε-phase layer of some minimal constant thickness l_{cr} (say l_{cr} = 2 nm) has just formed by nucleation and lateral growth and now is trying to grow normally between η-phase and Cu (Fig.6).

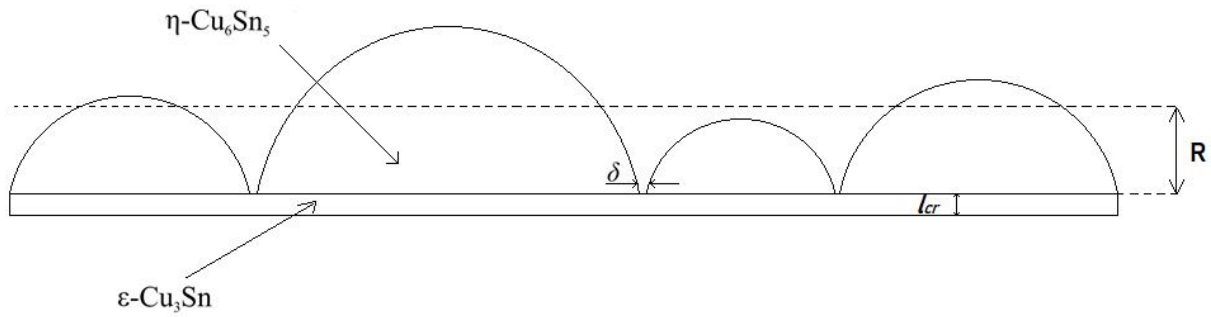


Fig. 6. Schematic morphology of the reaction zone during solder reaction. δ is a width of the liquid channels between the scallops of Cu_6Sn_5.

A simple analysis of the flux balance at the interfaces Cu/Cu_3Sn and Cu_3Sn/Cu_6Sn5 of Cu_3Sn phase leads to the following growth rate equation [32]:

$$\frac{\mathrm{d}\Delta x^{\varepsilon}}{\mathrm{d}t}\Big|_{l_{cr}} = \left(\frac{1}{C^{\varepsilon}-C^{\eta}} + \frac{1}{1-C^{\varepsilon}}\right)\frac{\tilde{D}^{(\varepsilon)}\Delta C_{\varepsilon}^{eq}}{l_{cr}^{\varepsilon}} - \frac{1}{C^{\varepsilon}-C^{\eta}}\frac{\delta D_{Cu}^{melt}}{R^2}\left(C^{l/\varepsilon}-C^{l/\eta}\right). \quad (11)$$

Thus, the nucleation of the ε-phase layer stops only under the following condition:

$$\frac{1}{R^2}\frac{1}{C^{\varepsilon}-C^{\eta}}\delta D_{Cu}^{melt}\left(C^{l/\varepsilon}-C^{l/\eta}\right) < \frac{1-C^{\eta}}{\left(C^{\varepsilon}-C^{\eta}\right)\left(1-C^{\varepsilon}\right)}\frac{\tilde{D}^{(\varepsilon)}\Delta C_{\varepsilon}^{eq}}{l_{cr}^{\varepsilon}}, \quad (12)$$

it means, for a sufficiently large mean scallop size:

$$R > R^{*} = \sqrt{\frac{\left(C^{l/\varepsilon}-C^{l/\eta}\right)\left(1-C^{\varepsilon}\right)}{1-C^{\eta}}\frac{D_{Cu}^{melt}}{\tilde{D}^{(\varepsilon)}\Delta C_{\varepsilon}^{eq}}\delta\cdot l_{cr}^{\varepsilon}}. \quad (13)$$

Experimental verification of this prediction is discussed in Section 4.

3. Monte Carlo simulation

3.1. Nucleation in homogeneous solid solution

At first, we verify the predictions of our model by simulations of nucleation considering the standard case of homogeneous nucleation in a metastable (supersaturated) solid solution with positive mixing energy. To have realistic estimates of the supersaturation, we cannot use the approximation of the regular solution, since Monte Carlo simulation automatically takes the correlation effects into account. Therefore, one should, first of all, simulate the equilibria in solid solutions and construct the Monte Carlo (MC) phase diagram. It was done in [53].

Monte Carlo simulations employ an exchange mechanism of diffusion, first coordination shell interactions for the decomposition of the solid solution and two shells for nucleation of the ordered phases, Metropolis algorithm, periodic boundary conditions for a model sample containing 15x15x15*4 sites of the FCC lattice.

A model system in a computer experiment was characterized by two parameters - temperature and concentration of parent phase. Incubation time was obtained as average in the ensemble of 1000 tests with the system at same parameters. The results of the computer experiment are represented at Fig. 7.

The obtained dependencies correlate with the classical nucleation theory. According to CNT, the incubation time should be inversely proportional to the flux of nuclei in the size space and, accordingly, proportional to the exponent of the height of the nucleation barrier divided by kT. The nucleation barrier in CNT is proportional to the cube of surface tension and inversely proportional to the squared bulk driving force. This driving force is determined by the rule of

parallel tangents and at small supersaturation it is proportional to it. Thus, CNT predicts that the logarithm of the incubation time is a linear function of the inverse squared supersaturation $\frac{1}{\left(\ln\left(C/C_{eq}\right)\right)^2}$ (supersaturation appears to be better represented by $\ln\left(C/C_{eq}\right)$ than by $\left(C-C_{eq}\right)$.

The dependencies presented at Fig.8 can be approximated as

$$\ln\tau = \alpha\frac{1}{\left(\ln\left(C/C_{eq}\right)\right)^2} + \beta\,, \tag{14}$$

where α is the proportionality coefficient between $\ln(\tau)$ and $\frac{1}{\left(\ln\left(C/C_{eq}\right)\right)^2}$; β is a constant. The value of β, in theory, should be common for all dependencies for the systems of the fixed size, but in this case, we have some deviation from the constant. However, these deviations are small.

Computer experiments using the Monte Carlo method indeed provide us with the linear dependence of the logarithm of incubation time on inverse squared supersaturation at the decomposition of solid solution (eq. (14)). Our results of computer modeling are consistent with the predictions of CNT, in which the nucleus is born at once with almost optimal composition, and then just grows. These results are also consistent with MC simulations in [33]. The interpretation of the temperature dependence of the slope α (Fig.8) in eq.(14) will be discussed elsewhere.

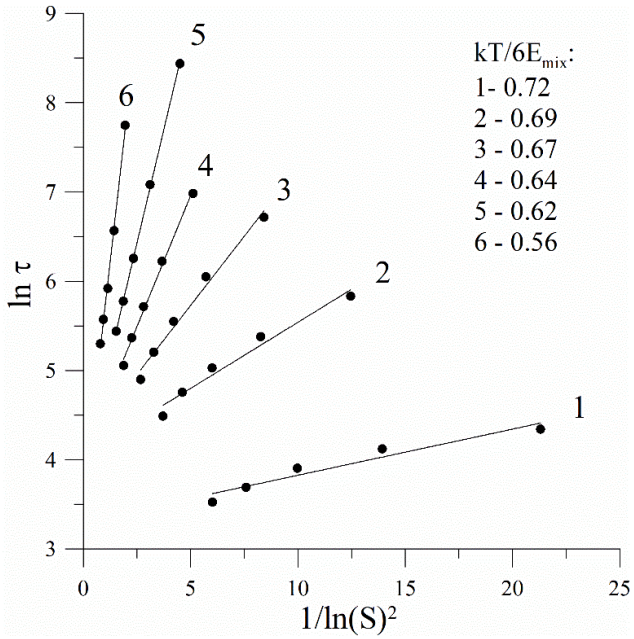


Fig. 7. Series of dependencies of the logarithm of incubation time on the inverse squared logarithm of supersaturation $S = C/C_{eq}$ at various reduced temperatures.

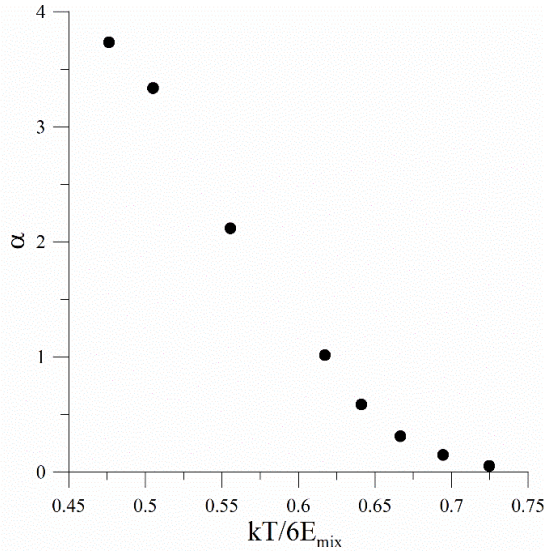


Fig. 8. Dependence of proportionality coefficient α in eq. (16) on the reduced temperature.

3.2. Nucleation in a concentration gradient: MC-simulation

Now we simulate nucleation in a sharp concentration gradient. We realize it for two cases – nucleation of the ordered phase AB of FCC-lattice (structure $L1_0$) and nucleation of the ordered AB (alpha-brass) phase B2 of BCC lattice in the nanometrically narrow diffusion couple with fixed boundary compositions. To make the intermediate phases more distinct, we introduced interactions within two coordination shells, with negative mixing energy for the nearest neighbors ($E^{I}_{mix} / kT = -0.280$) and positive mixing energy for the next-nearest neighbors ($E^{II}_{mix} / kT = 0.653$).

3.2.1. Formation of $L1_0$ ordered phase in the sharp concentration gradient

We generated diffusion couples of nanometric width and kept the compositions at the left and right boundaries constant. Our couples were 0-1, 0.05-0.95, 0.1-0.9, 0.15-0.85, 0.2-0.8, 0.25-0.75. We calculated the sum of absolute values of the local order parameters over the central plane. We fixed the formation of the intermediate phase when this sum exceeded the threshold value.

At Fig. 9, we show the logarithm of the waiting (incubation) time versus the squared concentration difference between left and right boundaries. It is proportional to the squared mean concentration gradient. Results are shown for three choices of the threshold order values (0.75, 0.775, and 0.8). These dependencies are well-approximated by linear functions which correlate well with the squared gradient term in eq. (2) for the nucleation barrier.

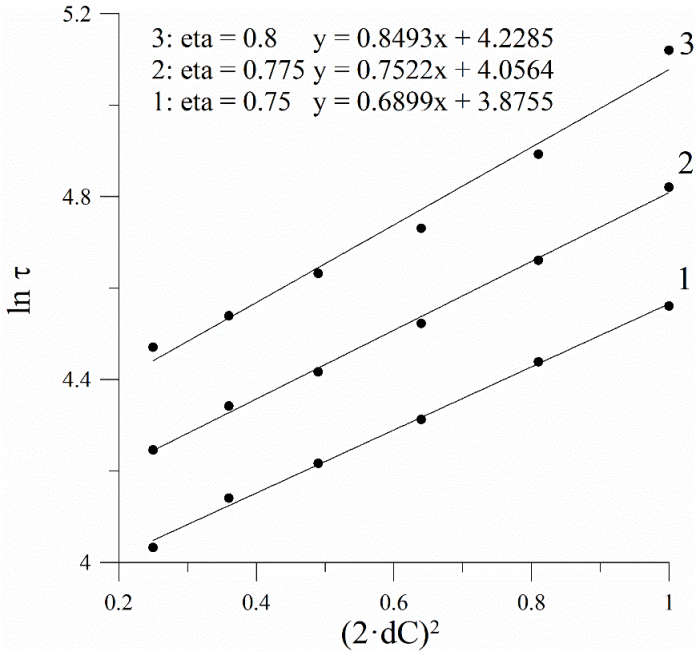


Fig.9. The logarithm of $L1_0$ intermediate phase formation time linearly depends on the squared fixed concentration step in nanometric diffusion couple. A linear fit is made for three cases with threshold order in the contact plane equal to 0.75, 0.775, and 0.8.

3.2.2. Formation of B2 ordered phase in a sharp concentration gradient

We repeated the same simulations for the nanometric couple with BCC lattice forming the intermediate phase with B2 (alpha-brass) structure. The results are similar and shown at Fig.10.

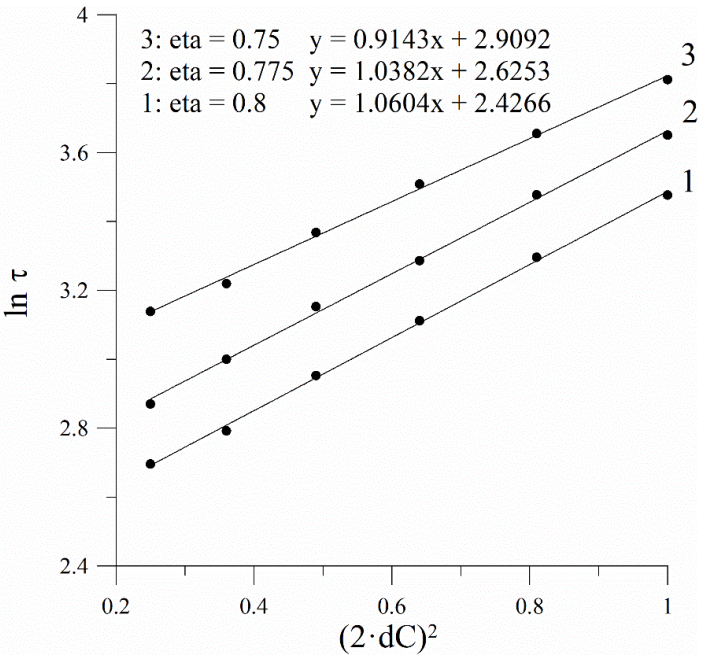


Fig.10. The logarithm of B2 intermediate phase formation time linearly depends on the squared fixed concentration step in nanometric diffusion couple.

Thus, direct computer experiments of phase formation in the contact zone correlate with our theoretical prediction of nucleation inhibition by sharp concentration gradients. Now, let us see, what real experiment tells us (Section 4).

4. Experimental verification of the concepts of kinetic and/or thermodynamic suppression of nucleation in concentration gradients

4.1. SSAR

One of the first arguments in favor of the concept of critical gradient and phase competition was the diffusion-driven amorphization at low temperature (SSAR- Solid State Amorphization Reactions). A typical example of SSAR is a reaction of nickel with zirconium [9,37,38]. At temperature 300 ^{o}C, the first phase to grow in a Ni-Zr reaction is a metastable amorphous layer with a composition of about 50 percent, instead of the "legal" (stable) crystalline intermetallics. This picture is observed when both Ni and Zr are polycrystalline providing triple grain-boundary junctions as the natural formation site for amorphous phase.

The amorphous layer starts to transform into intermetallics only after reaching a thickness of ~200 nm. The explanation seems natural: the amorphous phase has a lower driving force than the stable intermetallics but, nevertheless, it can be easily formed at the triple junctions of grain boundaries (which have very irregular structure close to amorphous) and therefore starts to grow first. Diffusion across the amorphous phase is much faster than across intermetallic, which immediately leads to the fast growth of the amorphous phase layer. This quick growth kinetically suppresses the formation of the intermetallic nuclei at the boundary of the amorphous layer according to eq. (1), as shown in [9,29].

This scenario explains the suppression of nucleation at the interface but not of nucleation inside the layer. In this case, the nucleation of intermetallics inside a preexisting amorphous inhomogeneous layer is thermodynamically suppressed by the sharp concentration gradient in a ~200-nm-thick amorphous layer, as demonstrated in [19,20] as well as in [9,39].

4.2. Phase formation and competition in multilayers

In the works of J. Perepezko's team the phase formation sequence was studied in multilayers with various wavelengths (see, for example [40,41]). In Ni-Al multilayers with large and intermediate wavelengths, the first phase formed was Al_9Ni_2. For short wavelengths, the first phase formed has a composition close to the average composition. The formation of metastable phases proves that the nucleation reaction can be controlling (metastable phase appears first if it has minimal nucleation barrier, in comparison with stable phases). For alloy systems with extensive solubility, intermediate phase nucleation proceeds by interdiffusion, which provides the supersaturation required for new phase formation. This is equivalent to the existence of the threshold concentration gradient, necessary for the phase nucleation.

4.3. Nucleation of the first phase in Co-Al reaction

Initial stages of Co-Al reaction were studied in detail in [42]. In this reaction, the first intermediate compound to form is Al_9Co_2 the intermetallic phase. Yet, by 3D atom-probe tomography it was shown that, initially, only metastable solid solution of few nanometers thickness was formed. The intermetallic compound was formed only after the thickness of solid solution exceeded some critical thickness. It is direct proof of the concept of thermodynamic suppression of nucleation by the sharp concentration gradient.

Moreover, experimental data on the formation of the Al_9Co_2 phase cannot be prescribed to the transversal nucleation mode introduced by P. Desre [19, 20]. On the contrary, polymorphic nucleation mode, introduced in [17] and modified to shape optimization in [18,21], describes the experimental results well.

4.4. Phase formation in Cu-Si system [43]

The nucleation of the Cu3Si phase was studied by 3D atom-probe tomography in the sandwich Cu/Si/Cu "at the top of the tip" samples. The interface formed by deposition of Cu on Si is substantially broader than the interface formed by deposition of Si on Cu (5.3nm> 2.4 nm). According to our concept of nucleation in a concentration gradient, a broader interface leads to a decrease in the nucleation barrier for the Cu3Si phase. This situation is well described by the polymorphic nucleation mode, contrary to the predictions of CNT, as well as the transversal nucleation mode.

4.5. Phase formation in Ni-Si system [44]

The reaction starts with the formation of a disordered layer with an atomic fraction of copper about 2/3. Only after this the nucleation and growth of Ni_2Si compound is detected. So, this also confirms the concept of critical concentration gradient.

4.6. Phase Formation in Ni-Al system

The first verifications of the concept of critical gradients in Ni-Al reactions were obtained by Perepezko's team [41]. Possibility of metastable liquid phase formation (metastable contact melting) at temperatures below the melting point of Al was found by molecular dynamics (MD) simulations in [45]. The study of the interaction between nickel and aluminum in the SHS processes, with the formation of liquid nickel solutions in aluminum, was performed in [46]. Namely, the MD simulation of homogeneous nucleation of the NiAl intermetallic phase from the liquid solution due to cooling demonstrates the suppression of NiAl formation in the field of sharp enough concentration gradients. The gradient was simulated with keeping constant composition at the interface. It was shown that the sharper is the composition gradient, the higher is the nucleation barrier and the larger is the critical size of the nucleus. At that, the shape of the nucleus becomes more asymmetric. These results are well described by the polymorphic nucleation mode for a disc-like nucleus.

4.7. Phase formation in copper–liquid tin systems

As we predicted in [32], the threshold scallop size, eq.(13), necessary for formation of the Cu_3Sn phase, should be about 500 nm. This prediction was checked recently in [47]. Copper samples were placed for very short times in a molten tin at 250°C and the studied at SEM and TEM. Exposing a foil in the liquid tin for0.04s resulted in a single η-Cu_6Sn_5 layer of 500 nm thickness at the copper/liquid tin interface. Exposing a foil in the liquid tin for 1 s has led to the formation of two intermediate phases: ~500-nm-thick $\eta - Cu_6Sn_5$ and 100-nm-thick $\varepsilon - Cu_3Sn$ phases. Thus, our prediction of kinetic suppression of Cu_3Sn by the fast-growing Cu_6Sn_5 phase is now proven experimentally.

5. Conclusions

Solid-state chemical reactions in the contact zone of two materials can be analyzed from the physical point of view as the alternative chains of sequential or simultaneous phase transformations in a very inhomogeneous diffusion zone. The actual chain of transformations is chosen by the condition of the fastest nucleation at each new step. Nucleation of the intermediate phases in the contact zone is controlled by two main peculiarities: (1) kinetic suppression by the diffusion fluxes across the competing growing phases, and (2) thermodynamic constraints due to sharp concentration gradients in the parent phase(s).

Kinetic suppression explains the phase formation sequence (starting from the second phase to form) in solid-solid interactions, solid-liquid interaction (soldering), point contact reactions.

Thermodynamic constraints (suppression of nucleation) explain mainly the selection of the first phase to form and grow and work mainly via the polymorphic nucleation mode in the initially formed disordered contact layer until it grows to some threshold thickness.

Acknowledgments

Many years of the interesting and fruitful cooperation and discussions on nucleation problems with Pierre Desre, Fiqiri Hodaj, Guido Schmitz, Vitaliy Slezov, and Jürn W. P. Schmelzer are cordially appreciated.

Bibliography:

1. Gusak A. M. Diffusion-controlled solid state reactions: in alloys, thin-films, and nanosystems / A. M. Gusak, T. V. Zaporozhets, Y. O. Lyashenko, S. V. Kornienko, M. O. Pasichnyy, A. S. Shirinyan. – John Wiley & Sons, 2010. – Режим доступу: ISBN 978-3-527-40884-9
2. Tu K. N. Kinetics in nanoscale materials / K. N. Tu, A. M. Gusak. – New York: Wiley, 2014. – Режим доступу: ISBN 9780470881408
3. Lu K. C. Point contact reactions between Ni and Si nanowires and reactive epitaxial growth of axial nano-NiSi/Si / K. C. Lu, K. N. Tu, W. W. Wu, L. J. Chen, B. Y. Yoo, N. V. Myung // Applied Physics Letters. – 2007. – V. 90, № 25. – P.253111. – Режим доступу: https://doi.org/10.1063/1.2750530
4. Kovalchuk A. O. Theory of repeating nucleation in point contact reactions between nanowires / A. O. Kovalchuk, A. M. Gusak, K. N. Tu // Nano letters. – 2010. –V. 10, № 12. – P. 4799-4806. – Режим доступу: https://doi.org/10.1021/nl100969d
5. Ostwald W. Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper / W. Ostwald // Zeitschrift für physikalische Chemie. – 1897 – V.22, № 1. – P. 289-330. – Режим доступу: https://doi.org/10.1515/zpch-1897-2233
6. Schmelzer J. W. P. How do crystals nucleate and grow: Ostwald's rule of stages and beyond / J. W. P. Schmelzer, A. S. Abyzov // Thermal Physics and Thermal Analysis. – 2017. – P. 195-211. – Режим доступу: https://doi.org/10.1007/978-3-319-45899-1_9
7. Gusak A. M. / A. M. Gusak, K. P. Gurov // The Physics of Metals and Metallography. – 1982. – V. 53, № 5. – P. 842.
8. Гусак А. М. Об инкубационном периоде образования промежуточных фаз / А. М. Гусак, К. П. Гуров // Известия академии наук СССР. Металлы. – 1990. – № 1. – С.163.
9. Gusak A. M On the description of solid state amorphizing reactions. / A. M. Gusak, A. V. Nazarov // Journal of Physics: Condensed Matter. – 1992. – V. 4, № 20. P. 4753. – Режим доступу: https://doi.org/10.1088/0953-8984/4/20/002
10. Gusak A. M. Peculiarities of Intermediate Phase Nucleation in the Process of Chemical Diffusion / A. M. Gusak, K. P. Gurov // Solid State Phenomena. – 1992. – V. 23, № 24. – P. 117-122. – Режим доступу: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.23-24.117
11. Danielewski M. Chemical interdiffusion in binary systems; interface barriers and phase competition / M. Danielewski, B. Wierzba, A. Gusak, M. Pawełkiewicz, J. Janczak-Rusch // Journal of Applied Physics. – 2011. – V. 110, № 12. – P. 123705. – Режим доступу: https://doi.org/10.1063/1.3667293
12. Gusak A. M. Interdiffusion and solid state reactions in powder mixtures – one more model / A. M. Gusak, G. V. Lucenko // Acta materialia. – 1998. – V. 46, № 10. – P. 3343-3353. – Режим доступу: https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00054-8

13. Wagner C. The evaluation of data obtained with diffusion couples of binary single-phase and multiphase systems / C. Wagner // Acta Metallurgica. – 1969. – V. 17, № 2. – P. 99-107. – Режим доступу: https://doi.org/10.1016/0001-6160(69)90131-X
14. Van Loo F. J. J. Multiphase diffusion in binary and ternary solid-state systems / F. J. J. Van Loo // Progress in Solid State Chemistry. – 1990. – V. 20, № 1. – P. 47-99. – Режим доступу: https://doi.org/10.1016/0079-6786(90)90007-3
15. Gusak A. Phase competition in solid-state reactive diffusion revisited—Stochastic kinetic mean-field approach / A. Gusak, T. Zaporozhets, N. Storozhuk // The Journal of chemical physics. – 2019. – V. 150, № 17. – P. 174109. – Режим доступу: https://doi.org/10.1063/1.5086046
16. Gusak A. M. Two remarks on Wagner integrated diffusion coefficient / A. Gusak, N. Storozhuk // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. – 2019. – V. 41, № 5. – P. 583-593. – Режим доступу: https://doi.org/10.15407/mfint.41.05.0583
17. Гусак А. М. Особенности зародышеобразования в поле градиента концентрации бинарной системы / А. М. Гусак // Український фізичний журнал. – 1990. – Т. 35, № 5– С. 725-729.
18. Гусак А. М. / Зародышеобразование промежуточных фаз при взаимной диффузии/ А. М. Гусак, О. В. Дубій, С. В. Корнієнко // Український фізичний журнал. – 1991. – Т. 36. – С. 286-291.
19. Desre P. J. Suppression of crystal nucleation in amorpho us layers with sharp concentration gradients / P. J. Desre, A. R. Yavari // Physical Review Letters. – 1990. – V. 64, № 13. – P. 1533. – Режим доступу: https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.64.1533
20. Desre P. J. Effect of sharp concentration gradients on the stability of a two-component amorphous layer obtained by solid state reaction / P. J. Desre // Acta metallurgica et materialica. – 1991. – V. 39, № 10. – P. 2309-2315. – Режим доступу: https://doi.org/10.1016/0956-7151(91)90013-Q
21. Hodaj F. Effect of sharp concentration gradients on the nucleation of intermetallics in disordered solids: influence of the embryo shape / F. Hodaj, A. M. Gusak, P. J. Desre // Philosophical Magazine. – 1998. – V. 77, № 6. – P. 1471-1479. – Режим доступу: https://doi.org/10.1080/01418619808214264
22. Gusak A. M. Kinetics of nucleation in the concentration gradient / A. M. Gusak, F. Hodaj, A. O. Bogatyrev // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2001. – V. 13, № 12. – P. 2767. – Режим доступу: https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/12/302
23. Hodaj F. Suppression of intermediate phase nucleation in binary couples with metastable solubility / F. Hodaj, A. M. Gusak // Acta materialia. – 2004. – V. 52, № 14. – P. 4305-4315. – Режим доступу: https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.05.047
24. Gusak A.M., Hodaj F. "Nucleation in a Concentration Gradient" Chapter 10 in "Nucleation Theory and Applications" [ed. J. W. P. Schmelzer] / A. M Gusak. F. Hodaj. – Wiley VCH, 2005, 375-417. – Режим доступу: https://doi.org/10.1002/9783527631025.ch4
25. Gusak A. M. Flux-driven nucleation at interfaces during reactive diffusion / A. M. Gusak, F. Hondaj, G. Schmitz // Philosophical Magazine Letters. – 2011. – V. 91, № 9. – P. 610-620. – Режим доступу: https://doi.org/10.1080/09500839.2011.600257
26. Chou Y. C. In-situ TEM observation of repeating events of nucleation in epitaxial growth of nano $CoSi_2$ in nanowires of Si / Y. C. Chou, W. W. Wu, S. L. Cheng, B. Y. Yoo, N. Myung, L. J. Chen, K. N. Tu // Nano letters. – 2008. – V. 8, № 8. – P. 2194-2199. – Режим доступу: https://doi.org/10.1021/nl080624j

27. Wu W. W. Growth of multiple metal/semiconductor nano heterostructures through point and line contact reaction / W. W. Wu, K. C. Lu, C. W. Wang, H. Y. Hsieh, S. Y. Shen, Y. C. Chou, S. Y. Yu, L. J. Chen, K. N. Tu // Nano letters. – 2010. – V. 10, № 110. – P. 3984-3989. – Режим доступу: https://doi.org/10.1021/nl101842w
28. Gusak A. M. A simple way of describing the diffusion phase growth in cylindrical and spherical samples / A. M. Gusak, M. V. Yarmolenko // Journal of applied physics. – 1993. – V. 73, № 10. – P. 4881-4884. – Режим доступу: https://doi.org/10.1063/1.353805
29. Kovalchuk A.O. Reactions in nanowires upon point contact in metal-silicon system / A.O. Kovalchuk, A.M.Gusak // Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies. – 2009. – V. 7, № 4. – P.1163-1175. 30. – Режим доступу: https://doi.org/10.1063/1.353805
30. Gusak, A. M. Kinetic theory of flux-driven ripening / A. M. Gusak, K. N. Tu // Physical Review B. – 2002. – V. 66, № 11. – P.115403. – Режим доступу: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.115403
31. Liashenko O. Y. Differences in the interfacial reaction between Cu substrate and metastable supercooled liquid Sn–Cu solder or solid Sn–Cu solder at 222° C / O. Y. Liashenko, F. Hodaj // Acta Materialia. – 2015. – V. 99. – P.106-118. – Режим доступу: https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.07.066
32. Hodaj F. Cu_3Sn suppression criterion for solid copper/molten tin reaction / F. Hodaj, O. Y. Liashenko, A. M. Gusak. – 2014. – V. 94, № 4. – P.217-224. – Режим доступу: https://doi.org/10.1080/09500839.2014.886782
33. Soisson F. Monte Carlo simulations of the decomposition of metastable solid solutions: Transient and steady-state nucleation kinetics / F. Soisson, G. Martin // Physical Review B. – 2000. – V. 62, № 1. – P.203. – Режим доступу: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.203
34. Erdélyi Z. Stochastic kinetic mean field model / Erdélyi Z. M. Pasichnyy, V. Bezpalchuk, J. J. Tomán, B. Gajdics, A. M. Gusak // Computer Physics Communications. – 2016. – V. 204 – P.31-37. – Режим доступу: https://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.03.003
35. Bezpalchuk V. M. Simulation of the tracer diffusion, bulk ordering, and surface reordering in fcc structures by kinetic mean-field method / V. M. Bezpalchuk, R. Kozubski, A. M. Gusak // Успехи физики металлов. – 2017. – V.18, № 3. – P. 205-233. – Режим доступу: https://doi.org/10.15407/ufm.18.03.205
36. Bezpalchuk V. Tracer Diffusion and Ordering in FCC Structures-Stochastic Kinetic Mean-Field Method vs. Kinetic Monte Carlo. In Defect and Diffusion Forum / V. Bezpalchuk, R. Abdank-Kozubski, M. Pasichnyy, A. Gusak // Trans Tech Publications. – 2018. – V. 383. – P. 59-65. – Режим доступу: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.383.59
37. Wong G. C. / Solid state amorphization reactions in deformed Ni-Zr multilayered composites / G. C. Wong, W. L. Johnson, E. J. Cotts // Journal of Materials Research. – 1990. – V. 5, № 3. – P. 488-497. – Режим доступу: https://doi.org/10.1557/JMR.1990.0488
38. Highmore R. J. Differential scanning calorimetry studies of solid state amorphization in multilayer NiZr / R. J. Highmore, R.E. Somekh, J.E. Evetts, A. L. Greer // J. Less-Common Met. – 1988. – V. 140. – P. 535-360. – Режим доступу: https://doi.org/10.1016/0022-5088(88)90396-7
39. Гусак А. М. Описание твердофазных реакций дифузионной аморфизации / А. М. Гусак, А. В. Назаров // Металофизика. – 1990. – V. 12, № 2. – P. 48-52.

40. Perepezko J. H. Initial phase formation during interdiffusion / J. H. Perepezko, J. S. Park, H. Sieber, M. H. da Silva Bassani, A. S. Edelstein // MRS Online Proceedings Library Archive. – 1997. – P. 481. – Режим доступу: https://doi.org/10.1557/PROC-481-509
41. Perepezko J. H. / Diffusional reactions in composite synthesis / J. H. Perepezko, M. H. da Silva Bassani, J. S. Park, A. S. Edelstein, R. K. Everett // Materials Science and Engineering. – 1995. – V. A, № 195. – P. 1-11. – Режим доступу: https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)06500-4
42. Pasichnyy M. O. Application of the critical gradient concept to the nucleation of the first-product phase in Co/Al thin films / M. O. Pasichnyy, G. Schmitz, A. M Gusak, V Vovk // Physical Review B. – 2005. – V. 72, № 1. – P. 014118. – Режим доступу: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.014118
43. Ibrahim M. On the influence of the stacking sequence in the nucleation of Cu_3Si: Experiment and the testing of nucleation models / M. Ibrahim, Z. Balogh, P. Stender, R. Schlesiger, G. H. Greiwe, G. Schmitz., B. Parditka, G. A. Langer, A. Czik, Z. Erdélyi // Acta Materialia. – 2014. – V. 76. – P. 306-313. – Режим доступу: https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.05.006
44. Parditka B. The earliest stage of phase growth in sharp concentration gradients / B. Parditka, J. Toman, C. Cserhati, Z. Jánosfalvi, A. Csik, I. Zizak, R. Feyerherm, G. Schmitz, Z. Erdelyi // Acta Materialia. – 2015. – V. 87. – P. 111-120. – Режим доступу: https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.11.048
45. Bezpalchuk V. M. Problem of the first phase to form in the reaction between the films of Ni and Al / V. M. Bezpalchuk, S. V. Marchenko, O. M. Rymar, O. O. Bogatyrev, A. M. Gusak // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. – 2015. – V. 37, № 1 – P. 87-102.
46. Swaminathan P. Studying exothermic reactions in the Ni-Al system at rapid heating rates using a nanocalorimeter / P. Swaminathan, M. D. Grapes, K. Woll, S. C. Barron, D. A. LaVan, T. P. Weihs // Journal of Applied Physics. – 2013. – V. 113, № 14 – P. 143509. – Режим доступу: https://doi.org/10.1063/1.4799628
47. Liashenko, O. Y. On the initial stages of phase formation at the solid Cu/liquid Sn-based solder interface / O. Y. Liashenko, S. Lay, F. Hodaj // Acta Materialia. – 2016. – V. 117. – P. 216-227. – Режим доступу: https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.07.021
48. Baras, F. SHS in Ni/Al nanofoils: a review of experiments and molecular dynamics simulations / F. Baras, V. Turlo, O. Politano, S. G. Vadchenko, A. S. Rogachev, A. S. Mukasyan // Advanced Engineering Materials. – 2018. – V. 20, № 8 – P. 1800091. – Режим доступу: https://doi.org/10.1002/adem.201800091
49. Zaporozhets T.V. The Inverse-Problem Approach for Forecasting Characteristics of a Self-Propagating High-Temperature Synthesis in Multilayer Foils in View of Competitive Formation of Phases / T. V. Zaporozhets, Ya. D. Korol // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. – 2016. – V. 38, № 11 – P. 1541-1560. – Режим доступу: https://doi.org/10.15407/mfint.38.11.1541
50. Pasichnyy M Model of Lateral Growth Stage during Reactive Phase Formation / M. Pasichnyy, A. Gusak // Defect and Diffusion Forum. – 2008. – V. 227. – P.47-52. – Режим доступу: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.277.47
51. Klinger L. On the kinetics of interface-diffusion-controlled peritectoid reactions / L. Klinger, Y. Brechet, G. Purdy. – 1998. – V. 46, № 8. – P.2617-2621. – Режим доступу: https://doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00471-0

52. Abyzov A. S. Heterogeneous nucleation on rough surfaces: Generalized Gibbs' approach / A. S. Abyzov, J. W. Schmelzer, L. N. Davydov // The Journal of chemical physics. – 2019. – V. 147, № 21. – P. 214705. – Режим доступу: https://doi.org/10.1063/1.5006631
53. Pasicha V. M., Gusak A. M Modeling of concentration and temperature dependencies of incubation time at decomposition of solid solution by Monte-Carlo method / V. M. Pasichna, A. M. Gusak // Вісник Черкаського університету, серія фізико-математичні науки. – 2018 – № 1. – P. 3-11. – Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/VchuFM_2018_1_3

References:

1. Gusak, A. M., Zaporozhets, T. V., Lyashenko, Y. O., Kornienko, S. V., Pasichnyy, M. O., & Shirinyan, A. S. (2010). *Diffusion-controlled solid state reactions: in alloys, thin-films, and nanosystems*. John Wiley & Sons. Retrieved from ISBN 978-3-527-40884-9
2. Tu, K. N., & Gusak, A. M. (2014). *Kinetics in nanoscale materials* (Vol. 2). New York: Wiley. Retrieved from ISBN 9780470881408
3. Lu, K. C., Tu, K. N., Wu, W. W., Chen, L. J., Yoo, B. Y., & Myung, N. V. (2007). *Point contact reactions between Ni and Si nanowires and reactive epitaxial growth of axial nano-Ni Si/ Si*. *Applied Physics Letters*, 90(25), 253111. Retrieved from https://doi.org/10.1063/1.2750530
4. Kovalchuk, A. O., Gusak, A. M., & Tu, K. N. (2010). Theory of repeating nucleation in point contact reactions between nanowires. *Nano letters*, 10(12), 4799-4806. Retrieved from https://doi.org/10.1021/nl100969d
5. Ostwald W. (1897). Studien über die Bildung und Umwandlung fester Körper, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, 22(1), 289-330. Retrieved from https://doi.org/10.1515/zpch-1897-2233
6. Schmelzer J. W. P., Abyzov A. S. (2017). How do crystals nucleate and grow: Ostwald's rule of stages and beyond. *Thermal Physics and Thermal Analysis*, 195-211. Retrieved from https://doi.org/10.1007/978-3-319-45899-1_9
7. Gusak A. M., Gurov K. P. (1982). *The Physics of Metals and Metallography* 53(5), 842.
8. Gusak A. M., Gurov K. P. (1990). Ob incubatsionnom periode obrazovaniya promezhutochnykh faz (On the incubation period of intermediate phases formation*). Izvestiya of Acad. Sciences USSR. Metals* (1), 163.
9. Gusak, A. M., Nazarov, A. V. (1992). On the description of solid state amorphizing reactions. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 4(20), 4753. Retrieved from https://doi.org/10.1088/0953-8984/4/20/002
10. Gusak K. P., Gurov K. P. (1992). Peculiarities of Intermediate Phase Nucleation in the Process of Chemical Diffusion. *Solid State Phenomena*, 23-24, 117-122. Retrieved from https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.23-24.117
11. Danielewski M., Wierzba B., Gusak A., Pawełkiewicz M., Janczak-Rusch J. (2011). Chemical interdiffusion in binary systems; interface barriers and phase competition. *Journal of Applied Physics*, 110(12), 123705. Retrieved from https://doi.org/10.1063/1.3667293
12. Gusak, A. M., Lucenko, G. V. (1998). Interdiffusion and solid state reactions in powder mixtures—one more model. *Acta materialia*, 46(10), 3343-3353. Retrieved from https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00054-8

13. Wagner C. (1969). The evaluation of data obtained with diffusion couples of binary single-phase and multiphase systems. *Acta Metallurgica*, 17(2), 99-107. Retrieved from https://doi.org/10.1016/0001-6160(69)90131-X
14. Van Loo F. J. J. (1990). Multiphase diffusion in binary and ternary solid-state systems. *Progress in Solid State Chemistry*, 20(1), 47-99. Retrieved from https://doi.org/10.1016/0079-6786(90)90007-3
15. Gusak A., Zaporozhets T., Storozhuk N. (2019). Phase competition in solid-state reactive diffusion revisited — Stochastic kinetic mean-field approach. *The Journal of chemical physics*, 150(17), 174109. Retrieved from https://doi.org/10.1063/1.5086046
16. Gusak A. M., Storozhuk N. (2019). Two remarks on Wagner integrated diffusion coefficient, *Metallofiz. Noveishie Tekhnol*, 41(5), 583-593. Retrieved from https://doi.org/10.15407/mfint.41.05.0583
17. Gusak A. M. (1990). Osobennosti zarodysheobrazovaniya v pole gradienta koncentratsiy binarnoy systemy (Peculiarities of nucleation in the field of concentration gradient of the binary system). *Ukrainian Journal of Physics*, 35(5), 725-729.
18. Gusak A. M., Dubiy O. V., Kornienko S. V. (1991). Zarodysheobrazovaniye promezhutochnykh faz pri vzaimnoy diffuzii (Nucleation of intermediate phases upon interdiffusion). *Ukrainian Journal of Physics*, 36, 286-291.
19. Desre P. J., Yavari, A. R. (1990). Suppression of crystal nucleation in amorphous layers with sharp concentration gradients. *Physical Review Letters*, 64(13), 1533. Retrieved from https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.64.1533
20. Desre P. J. (1991). Effect of sharp concentration gradients on the stability of a two-component amorphous layer obtained by solid state reaction. *Acta metallurgica et materialica*, 39(10), 2309-2315. Retrieved from https://doi.org/10.1016/0956-7151(91)90013-Q
21. Hodaj F., Gusak A. M., Desre P. J. (1998). Effect of sharp concentration gradients on the nucleation of intermetallics in disordered solids: influence of the embryo shape. *Philosophical Magazine A*, 77(6), 1471-1479. Retrieved from https://doi.org/10.1080/01418619808214264
22. Gusak A. M., Hodaj F., Bogatyrev A. O. (2001). Kinetics of nucleation in the concentration gradient. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13(12), 2767. Retrieved from https://doi.org/10.1088/0953-8984/13/12/302
23. Hodaj F., Gusak, A. M. (2004). Suppression of intermediate phase nucleation in binary couples with metastable solubility. *Acta materialia*, 52(14), 4305-4315. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.05.047
24. Gusak A.M., F. Hodaj (2005). "Nucleation in a Concentration Gradient." Chapter 10 in "Nucleation Theory and Applications", ed. J. W. P. Schmelzer, Wiley VCH: 375-417. Retrieved from https://doi.org/10.1002/9783527631025.ch4
25. Gusak A. M., Hodaj F., Schmitz G. (2011). Flux-driven nucleation at interfaces during reactive diffusion. *Philosophical Magazine Letters*, 91(9), 610-620. Retrieved from https://doi.org/10.1080/09500839.2011.600257
26. Chou Y. C., Wu W. W., Cheng S. L., Yoo B. Y., Myung N., Chen L. J., & Tu K. N. (2008). In-situ TEM observation of repeating events of nucleation in epitaxial growth of nano $CoSi_2$ in nanowires of Si. *Nano letters*, 8(8), 2194-2199. Retrieved from https://doi.org/10.1021/nl080624j
27. Wu W. W., Lu K. C., Wang C. W., Hsieh H. Y., Chen S. Y., Chou Y. C., Yu S.Y., Chen L.J., Tu K. N. (2010). Growth of multiple metal/semiconductor nano

heterostructures through point and line contact reactions. *Nano letters*, 10(10), 3984-3989. Retrieved from https://doi.org/10.1021/nl101842w

28. Gusak A. M., Yarmolenko M. V. (1993). A simple way of describing the diffusion phase growth in cylindrical and spherical samples. Journal of applied physics, 73(10), 4881-4884. Retrieved from https://doi.org/10.1063/1.353805
29. Kovalchuk A. O., Gusak A. M. (2009). Reactions in nanowires upon point contact in metal-silicon system. *Nanosystems, Nanomaterials, Nanotechnologies*, 7(4), 1163—1175. Retrieved from https://doi.org/10.1063/1.353805
30. Gusak, A. M., Tu, K. N. (2002). Kinetic theory of flux-driven ripening. *Physical Review B*, 66(11), 115403. Retrieved from https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.115403
31. Liashenko O. Y., Hodaj F. (2015). Differences in the interfacial reaction between Cu substrate and metastable supercooled liquid Sn–Cu solder or solid Sn–Cu solder at 222° C: Experimental results versus theoretical model calculations. Acta Materialia, 99, 106-118. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.07.066
32. Hodaj F., Liashenko O., Gusak A. M. (2014). Cu_3Sn suppression criterion for solid copper/molten tin reaction. *Philosophical Magazine Letters*, 94(4), 217-224. Retrieved from https://doi.org/10.1080/09500839.2014.886782
33. Soisson F., Martin G. (2000). Monte Carlo simulations of the decomposition of metastable solid solutions: Transient and steady-state nucleation kinetics. *Physical Review B*, 62(1), 203. Retrieved from https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.203
34. Erdélyi Z., Pasichnyy M., Bezpalchuk V., Tomán J. J., Gajdics B., Gusak A. M. (2016). Stochastic kinetic mean field model. *Computer Physics Communications*, 204, 31-37. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.cpc.2016.03.003
35. Bezpalchuk V. M., Kozubski, A. M, Gusak A. M. (2017). Simulation of the tracer diffusion, bulk ordering, and surface reordering in fcc structures by kinetic mean-field. *Metal physics advances*, 18(3), 205-233. Retrieved from https://doi.org/10.15407/ufm.18.03.205
36. Bezpalchuk V. Abdank-Kozubski R, Pasichnyy M, Gusak A. (2018). Tracer Diffusion and Ordering in FCC Structures-Stochastic Kinetic Mean-Field Method vs. Kinetic Monte Carlo. In Defect and Diffusion. *Trans Tech Publications*, 383, 59-65. Retrieved from https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.383.59
37. Wong G. C., Johnson W. L., Cotts E. J. (1990). Solid state amorphization reactions in deformed Ni-Zr multilayered composites. *Journal of Materials Research*, *5*(3), 488-497. Retrieved from https://doi.org/10.1557/JMR.1990.0488
38. Highmore R.J., Somekh R.E., Evetts J.E., Greer A.L. (1988). Differential scanning calorimetry studies of solid state amorphization in multilayer NiZr, *J. Less-Common Met.*, 140, 353–360. Retrieved from https://doi.org/10.1016/0022-5088(88)90396-7
39. Gusak A.M., Nazarov A.V. (1990). K opisaniyu tverdofaznykh reaktsii diffuzionnoi amorfizatsii (Description of the Kinetics of Solid-Phase Diffusion Amorphizing Reactions), *Metallofizika*, 12(2), 48–52.
40. Perepezko J. H., Park J. S., Landry K., Sieber H., da Silva Bassani M. H., Edelstein A. S. (1997). Initial phase formation during interdiffusion. *MRS Online Proceedings Library Archive*, 481. Retrieved from https://doi.org/10.1557/PROC-481-509
41. Perepezko J. H., da Silva Bassani M. H., Park J. S., Edelstein A. S., Everett R. K. (1995). Diffusional reactions in composite synthesis. *Materials Science and Engineering: A*, 195, 1-11. Retrieved from https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)06500-4

42. Pasichnyy M. O., Schmitz G., Gusak A. M., Vovk V. (2005). Application of the critical gradient concept to the nucleation of the first-product phase in Co⁄Al thin films. *Physical Review B*, 72(1), 014118. Retrieved from https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.014118
43. Ibrahim M., Balogh Z., Stender P., Schlesiger R., Greiwe G. H., Schmitz G., Parditka B., Langer G.A., Czik A., Erdélyi Z. (2014). On the influence of the stacking sequence in the nucleation of Cu3Si: Experiment and the testing of nucleation models. *Acta Materialia*, 76, 306-313. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.05.006
44. Parditka B., Toman J., Cserhati C., Jánosfalvi Z., Csik A., Zizak I., Feyerherm R., Schmitz G., Erdelyi Z. (2015). The earliest stage of phase growth in sharp concentration gradients. *Acta Materialia*, 87, 111-120. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.actamat.2014.11.048
45. Bezpalchuk V.M., Marchenko S.V., Rymar O.M., Bogatyrev O.O., Gusak A.M. (2015). Problem of the first phase to form in the reaction between the films of Ni and Al / *Metallofiz. Noveishie Tekhnol*. 37(1), 87-102.
46. Swaminathan P., Grapes M. D., Woll K., Barron S. C., LaVan D. A., Weihs T. P. (2013). Studying exothermic reactions in the Ni-Al system at rapid heating rates using a nanocalorimeter. *Journal of Applied Physics*, 113(14), 143509. Retrieved from https://doi.org/10.1063/1.4799628
47. Liashenko O. Y., Lay S., Hodaj F. (2016). On the initial stages of phase formation at the solid Cu/liquid Sn-based solder interface. *Acta Materialia*, 117, 216-227. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.07.021
48. Baras F., Turlo V., Politano O., Vadchenko S. G., Rogachev A. S., Mukasyan A. S. (2018). SHS in Ni/Al nanofoils: a review of experiments and molecular dynamics simulations. *Advanced Engineering Materials*, 20(8), 1800091. Retrieved from https://doi.org/10.1002/adem.201800091
49. Zaporozhets T. V., Korol Ya. D. (2016). The Inverse-Problem Approach for Forecasting Characteristics of a Self-Propagating High-Temperature Synthesis in Multilayer Foils in View of Competitive Formation of Phases. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol*, 38(11), 1541-1560. Retrieved from https://doi.org/10.15407/mfint.38.11.1541
50. Pasichnyy M, Gusak A. (2008). Model of Lateral Growth Stage during Reactive Phase *Formation. Defect and Diffusion Forum*, 277, 47-52. Retrieved from https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.277.47
51. Klinger L., Brechet Y., Purdy G. (1998). On the kinetics of interface-diffusion-controlled peritectoid reactions. *Acta materialia*, 46(8), 2617-2621. Retrieved from https://doi.org/10.1016/S1359-6454(97)00471-0
52. Abyzov A. S., Schmelzer J. W., Davydov L. N. (2017). Heterogeneous nucleation on rough surfaces: Generalized Gibbs' approach. *The Journal of chemical physics*, 147(21), 214705. Retrieved from https://doi.org/10.1063/1.5006631
53. Pasichna V. M., Gusak A. M. (2018). Modeling of concentration and temperature dependencies of incubation time at decomposition of solid solution by Monte-Carlo method. *Visnyk Cherkaskoho universytetu, seriia fizyko - matematychni nauky*, (1), 3-11. Retrieved from http://nbuv.gov.ua/UJRN/VchuFM_2018_1_3

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

В. М. Пасічна
Магістр фізики,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
Черкаси, Україна,
pasichna.vika2803@gmail.com

НУКЛЕАЦІЯ ТА КОНКУРЕНЦІЯ СПОЛУК В СИЛЬНО НЕГОМОГЕННИХ ВІДКРИТИХ СИСТЕМАХ – НОВІ МОДЕЛІ

Анотація. *Конкурентна нуклеація проміжної фази в полі різкого градієнта концентрації протікає зазвичай на початкових стадіях твердотільних реакції між матеріалами. Твердотільні хімічні реакції в зоні контакту двох матеріалів можуть бути проаналізовані з фізичної точки зору як альтернативні ланцюги послідовних або одночасних фазових перетворень у різко неоднорідній дифузійній зоні. Фактичний ланцюг перетворень вибирається умовою найшвидшого зародкоутворення на кожному новому кроці. Теорія нуклеації в контактній зоні при реакційній дифузії має майже 40-річну історію і коротко розглядається та обговорюється в цій роботі. Вказана теоретична інтерпретація конкуренції фаз базується на двох основних ідеях: (1) кінетичне пригнічення виникаючих докритичних/закритичних зародків за рахунок швидкого росту сусідніх фаз, (2) термодинамічне пригнічення нуклеації різким градієнтом концентрації. Кінетичне пригнічення пояснює послідовність фазоутворень при взаємодії твердотільних речовин, твердотільної речовини та рідини (пайка), в реакціях точкового контакту між нанодротинами. Термодинамічні обмеження (пригнічення зародкоутворення) пояснюють основним чином вибір фази, яка утворюється і росте першою, що відбувається переважно шляхом поліморфного зародкоутворення в сформованому на початку невпорядкованому контактному шарі. Зародкоутворення стає можливим, коли цей невпорядкований прошарок виросте до деякої порогової товщини. У роботі представлені нові теоретичні розрахунки а також результати, отримані шляхом комп'ютерного моделювання, що підтверджені експериментально. Методом Монте-Карло досліджено залежність нуклеаційного часу від пересичення при розпаді гомогенного сплаву та залежність часу формування фаз B2 та $L1_0$ від градієнта концентрації при упорядкуванні неоднорідного сплаву. Ці результати підтверджені експериментально в таких системах як Cu-Si, Ni-Si, Ni-Al, мідь-рідке олово.*

Ключові слова: дифузія, нуклеація, ріст фаз, пересичення, градієнт концентрації, Монте-Карло метод, твердий розчин, проміжна фаза.

Одержано редакцією 08.07.2019
Прийнято до друку 21.08.2019

ORCID: 0000-0002-5752-4417
І.О. Шматко
Кандидат техн. наук, старший науковий співробітник,
відділ фізики атомних транспортних процесів,
Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ, Україна,
igorshmatko989@gmail.com

ORCID: 0000-0001-7015-1662
Ю. О. Ляшенко
Доктор фіз.-мат. наук, професор,
директор навчально-наукового інституту інформаційних та освітніх технологій,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,
urico@ukr.net

ORCID: 0000-0002-5055-9051
О.О. Шматко
Доктор техн. наук, професор, головний науковий співробітник,
відділ фізики атомних транспортних процесів,
Інститут металофізікі ім. Г.В. Курдюмова НАН України, Київ, Україна,
mailto:shmatko@imp.kiev.ua

УДК 539.219.3 PACS: 66.30-h, 82.56.Lz, 87.15.Vv
DOI: 10.31651/2076-5851-2019-1-31-39

СТАДІЙНІСТЬ КОМІРКОВОГО РОЗПАДУ ПЕРЕСИЧЕНОГО ТВЕРДОГО РОЗЧИНУ Co - 13 ат. % W

Запропоновано спосіб математичного аналізу ізотермічних дилатограм сплаву Co-13 ат. % W, зістареного в інтервалі температур 660-820°C за комірковим механізмом. Поданням вхідних експериментальних ізотерм у координатах dl/dτ-lg(τ), де l – довжина досліджуваного зразка, τ – час старіння сплаву, одержано можливість точного визначення часових інтервалів кінетичних стадій коміркової реакції. Встановлено, що старіння сплаву відбувається в ході первинної та вторинної реакцій за всіх температур експерименту. Продуктом наступної стадії коміркової реакції, що розпочинається по завершенні попередньої реакції і протікає за істотно нижчої швидкості, є коміркові колонії значно меншої дисперсності. За температури 675°C, що характеризується найвищою швидкістю процесу старіння сплаву, зареєстровано третинну коміркову реакцію.

Ключові слова: сплав Co-W, комірковий розпад, дилатометричний аналіз, мікроструктура сплавів, стадії розпаду.

1. Вступ

Загальноприйнятою є точка зору, згідно якої за низьких гомологічних температур фазового переходу повного зняття пересичення не досягається, тобто після росту коміркової структури система все ще залишається нерівноважною [1-6]. Тому можливі друга і, навіть, третя стадії огрублення коміркової структури, які проходять послідовно і зі значно меншими швидкостями руху фронту перетворення. Ступінь зняття пересичення, в принципі, може бути довільним. Іншою особливістю є те, що задача коміркового розпаду пересиченого бінарного твердого розчину має в своєму розв’язку інваріант, який дорівнює добуткові квадрата міжплатівкової відстані у комірці та

швидкості її росту. Найбільш повно експериментальний та теоретичний опис особливостей коміркового розпаду наведено в [7-12].

Стадійність коміркового розпаду металевих пересичених твердих розчинів спостерігали ще у ранніх дослідженнях даного процесу методом оптичної металографії [1]. Утворення комірок значно меншої дисперсності мікроструктури досліджувачі іменували процесом коалесценції, не беручи до уваги нецілковите збіднення вихідного пересиченого твердого розчину в ході його первинної стадії розпаду. Саме воно становило собою рушійну силу вторинної коміркової реакції, в ході якої зазвичай досягається рівноважна за даної температури старіння концентрація твердого розчину. Ватанабе [2] був одним з перших, хто визначив реальну фізичну природу т.зв. «коалесценції» первинних комірок як процесу вторинної коміркової реакції, а інколи й розвитку після неї третинної реакції за наявності певного остаточного пересичення твердого розчину за даної температури старіння сплаву.

Позаяк вторинна коміркова реакція відбувається у збідненому в ході первинної реакції твердому розчині, концентрація якого зазвичай є вищою рівноважної за даної температури старіння сплаву, нижчим пересиченням твердого розчину зумовлюються нижча швидкість вторинної коміркової реакції, як і дисперсність нової мікроструктури. Не зважаючи на те, що процес вторинної коміркової реакції являє собою поширене і відоме явище, його систематичні дослідження й до нині не провадилися. Лише у сплавах свинець-олово за результатами ізотермічних резистометричних досліджень кінетики коміркового розпаду було запропоновано методику розмежування даних для первинної і вторинної реакцій [12].

Метою даної роботи є експериментальне дослідження дилатограм сплаву Co-13 ат. % W, зістареного в інтервалі температур 660-820°C за комірковим механізмом. Експериментальні дані стосовно стадійності коміркового розпаду проаналізовані на основі розробленої процедури аналізу похідних за часу від зменшення об’єму сплаву.

2. Опис експерименту

Звичайні кінетичні залежності як, наприклад, дилатометричні ізотерми коміркового розпаду сплаву кобальта з 13 ат.% вольфраму (рис. 1) описують лише загальний ефект зменшення об’єму сплаву внаслідок випадання вольфраму з твердого розчину і надають відомості про часовий інтервал протікання цього процесу за даної температури відпалу.

Розроблена методика на основі процедури аналізу похідних по часу від дилатометричних змін об’єму сплаву є новітнім підходом до кількісного оброблення кінетичних даних старіння сплавів.

Разом з тим за результатами дослідження загальної кінетики коміркового розпаду в інтервалі 660-820°C випадає можливість визначення температури максимальної швидкості протікання даного процесу. На рис. 2 подано температурну залежність часу напіврозпаду твердого розчину в досліджуваному сплаві за дилатометричними даними. З наведеної залежності видно, що максимум загальної швидкості коміркового розпаду припадає приблизно на 730°C.

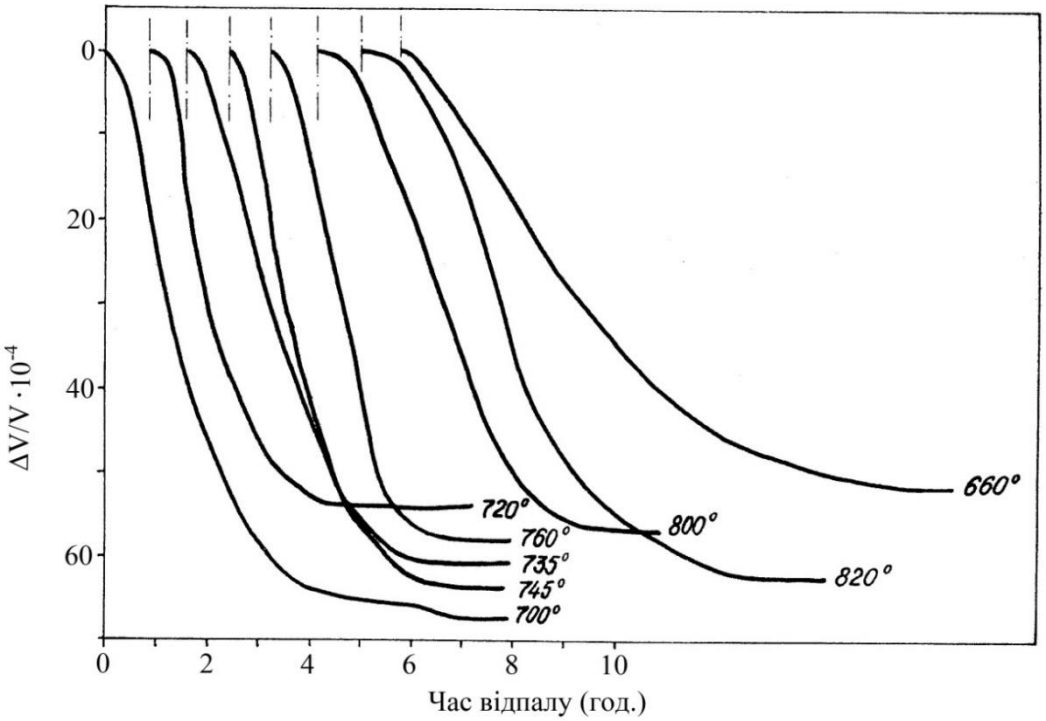


Рис.1. Дилатометричні ізотерми старіння сплаву Co-ат.13%W за різних температур відпалу (всі ізотерми, окрім 700°C, зміщенні відносно початку координат праворуч).
Fig.1. Dilatometric isotherms of aging of alloy Co-at.13% W at different annealing temperatures
(all isotherms except 700 ° C are offset from the origin to the right).

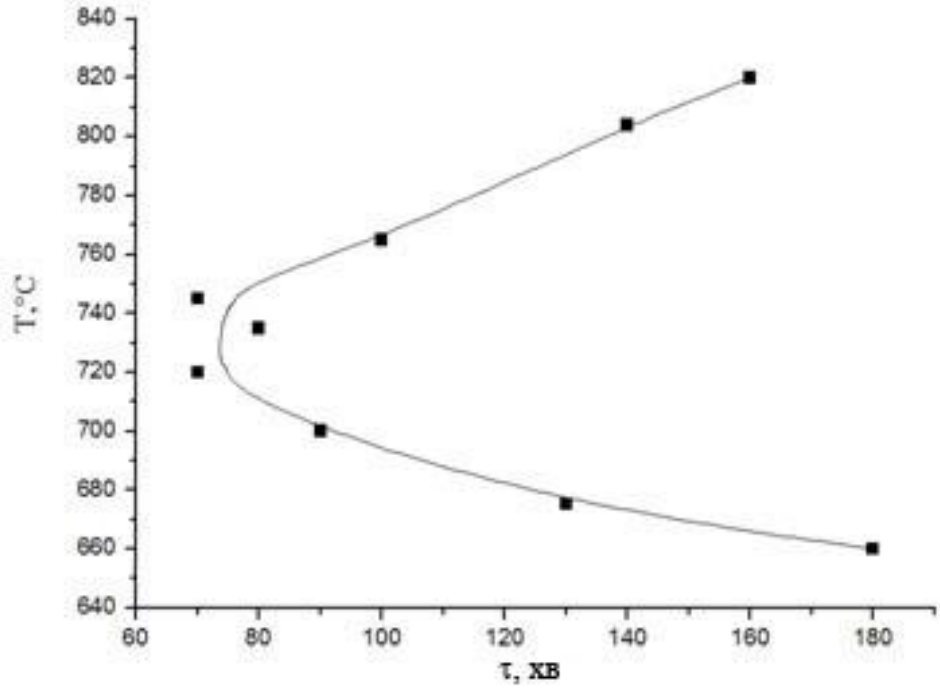


Рис. 2. Температурна залежність часу напіврозпаду твердого розчину за комірковим механізмом у сплаві Co-ат.13%W.
Fig. 2. Temperature dependence of solid solution half-decomposition by cellular decomposition mechanism in alloy Co-ат.13%W.

3. Результати розрахунків даних експерименту та обговорення

Мікроструктурними дослідженнями виявлено, що загальна частина перетвореного об'єму в ході коміркового розпаду сплаву Co-ат.13%W, як і у сплавах свинець-олово, складається з первинної та вторинної коміркових реакцій, а за температури 675^0C спостерігається ще й третинна реакція. Проблемою є те, що часові інтервали цих реакцій за звичайними кінетичними ізотермами (у даному випадку дилатометричними) визначити неможливо із-за їх монотонної поведінки.

Для точного визначення часових інтервалів послідовних стадій коміркового розпаду застосовано алгоритми чисельного диференціювання функції *y(x)*, яка задається аналітично або табельовано [12]. Початкова ідея полягає в заміні даної функції інтерполяційним поліномом *P(x).* Далі, досліджуються похідні застосованого полінома $d^nP(x)/dx^n \approx d^ny(x)/dx^n$, що видобуваються аналітично. Нами застосовано чисельне диференціювання за рівномірно розташованих трьох сусідніх вузлів за співвідношенням:

$$y'(x_0+ph)_3 = \frac{1}{h}\left[(p-0{,}5)y_{-1} - 2py_0 + (p+0{,}5)y_1\right], \qquad (1)$$

де $p \approx (x-x_0)/2h$, h – інтервал прирощення x.

Загалом рівняння чисельного диференціювання табельованої на рівномірній шкалі функції *y(x)* елементарніші за наведеного співвідношення (1), позаяк p у вузлах набуває фіксованого значення. Особливо простим і доволі точним є рівняння для центрального вузла ($p=0$):

$$y' = (y_1 - y_{-1})/2h \qquad (2)$$

$$y'' = (y_1 - 2y_0 + y_{-1})/h^2 \qquad (3)$$

Співвідношення (2) і (3) є зручними для чисельного диференціювання табульованих функцій у точці $x = x_0$. Отже вони придатні для опрацювання не лише резисто-, дилато- і волюмограм, але й подібних експериментальних результатів стосовних загальної кінетики фазових перетворень у металевих сплавах (див. рис. 3).

Отримані піки на графіку залежності $dV/d\tau$-$lg(\tau)$ фіксують власне стадійність протікання коміркового розпаду. Найбільш цікавим є графік, що відповідає розпадові за температури 675°C (рис. 4), оскільки на ньому спостерігаються три піки, що свідчать про три стадії процесу. За температур 804°C та 820°C, наближених до верхньої температурної межі протікання коміркового розпаду, фіксується лише одна стадія процесу.

Оскільки піки різних стадій накладаються один на одного, з одержаних залежностей $\frac{\Delta V}{V} - \tau$ неважко визначити приблизний час закінчення відповідних реакцій. Проте з впевненістю можна говорити про той факт, що вторинна коміркова реакція на рис. 4 розпочинається майже відразу після завершення первинної, в той же час як початок третинної знаходиться на межі закінчення вторинної реакції.

Також особливу увагу на рис. 4 привертає майже рівна ділянка за третім піком. Вона свідчить про те, що в системі не відбуваються процеси, які б характеризувалися зміною об'єму. Оскільки ці точки не лежать на вісі абсцис, а знаходяться паралельно їй на певній відстані, то це може свідчити про нижчу чутливість дилатометричного методу досліджень, порівняно, наприклад, із резистометрією. На цей факт вказує й те, що графік починається не з точки перетину вісей.

Подальше розмежування піків на окремі складові дасть можливість виявити точні часові межі перебігу стадійності реакцій, оскільки фізичний зміст другої похідної характеризує прискорення певного процесу і дає змогу зробити висновок, що у разі закінчення відповідної реакції друга похідна має обертатися на нуль.

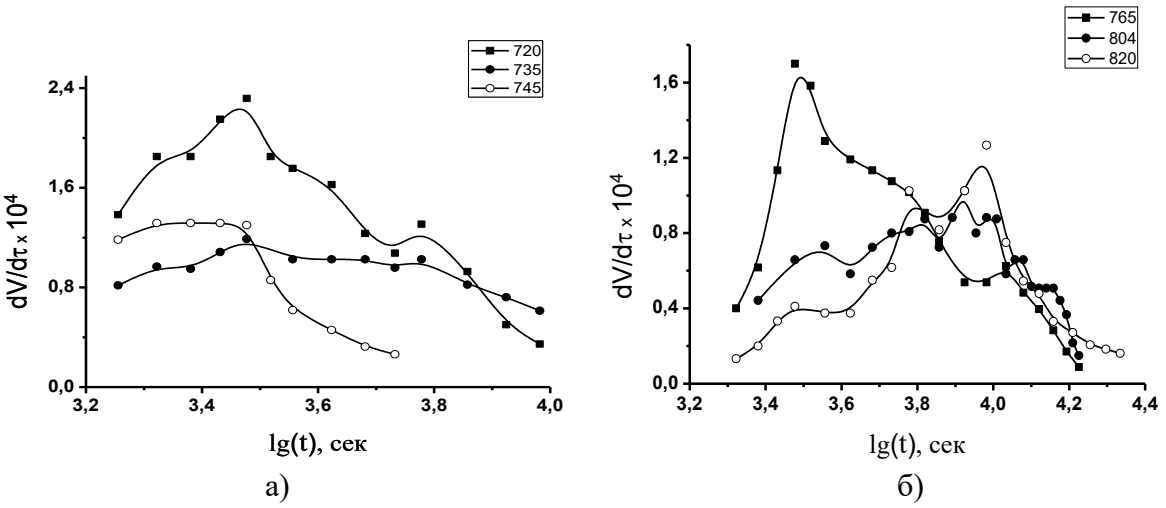


Рис. 3. Похідні від зміни перетвореного об'єму залежно від часу за різних температур відпалу: а) ■ – 720°С, ● – 735°С, ○ – 745°С; б) ■ – 765°С, ● – 804°С, ○ – 820 °С.
Fig. 3. Derivatives from changing the transformed volume depending on the time at annealing temperatures: a) ■ – 720°C, ● – 735°C, ○ – 745°C; b) ■ – 765°C, ● – 804°C, ○ – 820 °C.

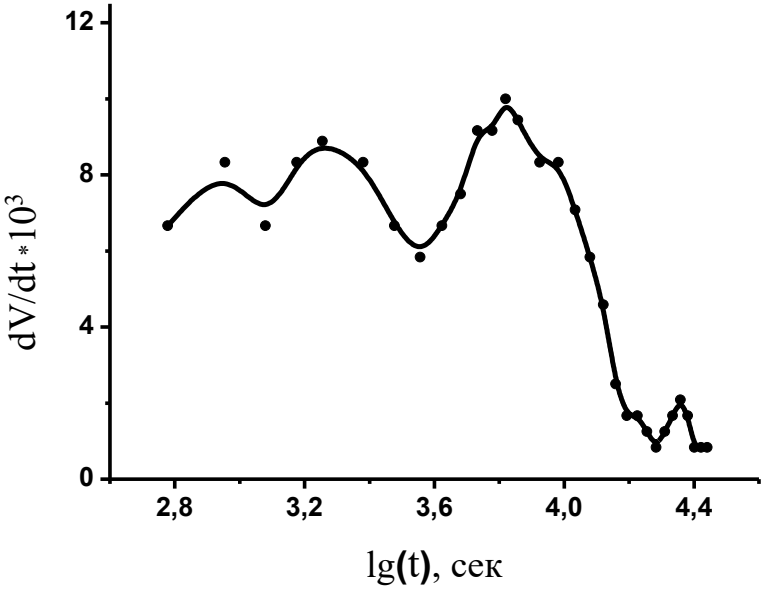


Рис. 4. Похідна від зміни перетвореного об'єму залежно від часу за температури відпалу 675°С.
Fig. 4. Derived from changing the transformed volume depending on the time at annealing temperature 675°C.

Результати відповідних розрахунків наведено у табл. 1, де чітко видно, що початок наступної стадії розраду твердого розчину відбувається через певний час після закінчення попередньої.

Таблиця 1

Інтервали стадій коміркового розпаду сплаву Co – 13 ат. % W за різних температур відпалу.

Table 1

The intervals of the cellular decomposition stages of the Co - 13 at. % W alloy at different annealing temperatures.

Температура, °C	Стадія реакції (часовий інтервал перебігу реакції, сек)					
	1		2		3	
	Початок	Кінець	Початок	Кінець	Початок	Кінець
675	48	4200	4800	13200	14400	25200
720	54	4800	5400	8400		
735	54	4200	6000	9600		
745	58	5200	8400	12300		
765	63	5400	9600	15600		
804	75	15600				
820	71	16200				

4. Висновки

В результаті проведення дилатометричних досліджень та застосування розробленої чисельної процедури оброблення даних визначено стадійність коміркового розпаду у сплаві Co – 13 ат. % W в інтервалі температур відпалу 675 – 820°C. Для аналізу застосовано залежності першої похідної від зміни перетвореного об’єму від часу. Встановлено, що за температури 675°C процес коміркового розпаду протікає у три стадії. В інтервалі температур до 765°C спостерігається двостадійність розпаду твердого розчину, а за температур 804°C і 820°C, наближених до верхньої температурної межі протікання коміркового розпаду, фіксується лише одна стадія розпаду.

Список використаної літератури:

1. Лариков Л. Н. Ячеистый распад пересыщенных твердых растворов / Л. Н. Лариков, О. А. Шматко. – К. : Наукова Думка, –1976. – 261 с.
2. Ватанабе Р. О выделении фаз вследствие реакции на границах зерен/ Р. Ватанабе// Бюллетень японского института металлов, – 1967. – № 6. – Р. 435.
3. Cahn J. W. The kinetics of cellular segregation reactions / J. W. Cahn // Acta. Met. – 1959.– № 7. – P. 18–27. – Режим доступу: https://doi.org/10.1016/0001-6160(59)90164-6
4. Manna I. Discontinuous reactions in solids/ I. Manna, S.K. Pabi, W. Gust// Int. Mater. Rev., – 2001.– 46. – P. 53–91. – Режим доступу: https://doi.org/10.1179/095066001101528402
5. Zieba P. Local Characterization of Chemistry and Kinetics in Discontinuous Solid State Reactions / P. Zieba. – Cracow: Polish Academy of Sciences, Institute of Metallurgy and Material Science, 2001. – 368 p.
6. P. Zieba, Recent developments on discontinuous precipitation / Zieba P. // Arch. Metall. Mater. – 2017. – Vol. 62, № 2. – P. 955-968. – Режим доступу: https://doi.org/10.1515/amm-2017-0138
7. Ляшенко Ю. А. Модель ячеистого распада сплавов на основе баланса и максимума производства энтропии / Ю. А. Ляшенко // Письма в ЖТФ. – 2004. – Т. 30, № 3. – Р. 54–63. – Режим доступу:

http://elibrary.lt/resursai/Uzsienio%20leidiniai/ioffe/pztf/2004/03/pztf_t30v03_09.pdf
8. Ляшенко Ю. О. Самоорганізація коміркового розпаду і екстремальність виробництва ентропії / Ю. О. Ляшенко, А. М. Гусак, О. А. Шматко // Металлофизика и новейшие технологии. – 2005. – Т. 27. – С. 873–894.
9. Lyashenko Yu. Peculiarities of discontinuous precipitation in the Pb-Sn alloy / Yu. A. Lyashenko, N. V. Zaitzeva, O. A. Shmatko // Defect and Diffusion Forum. – 2007. – Vol. 261 – 262. – P. 61–68. – Режим доступу: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.261-262.61
10. Lyashenko Yu. Choice of optimal regime in cellular decomposition, diffusion-induced grain boundary migration, and the inverse diffusion problem, in: A.M. Gusak (Ed.), Diffusion-controlled solid state reactions in alloys, Thin-Films, and Nanosystems, Willey-VCh. – 2010 – P. 381-424.
11. Коваль Ю. М. Структура і стадійність старіння сплавів свинець-олово. / Ю. М. Коваль, А. М. Безуглий, М. І. Дідик, Н. В. Зайцева, О. А. Шматко // Доповіді НАН України, – 2004. – № 2. – С. 102–104. – Режим доступу: http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/85395
12. Ворона С.П. Загальна кінетика комірчастого розпаду твердих розчинів свинець – олово/ С.П. Ворона, В.Ф. Мазанко, М.І. Савчук, К.М. Храновська, І.О. Шматко, О.А. Шматко // Металофізика та новітні технології. – 2015. – № 1. – С. 103–113. – Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/MPhNT_2015_37_1_10
13. Дьяконов В.П. Справочник по алгоритмам и программам на языке бейсик для персональных ЭВМ/ В.П. Дьяконов. –. М.: Наука, –1987. – 240 с., сто р. 100. – Режим доступу: http://www.nehudlit.ru/books/detail7652.html

References:

1. Larikov L. N., Shmatko O. A. (1976). Cellular decomposition of oversized solid solutions. *K.: Naukova Dumka* (in Rus).
2. Vatanabe R. (1967). On the allocation of the reaction phase to the grain boundary. *Japan Institute of Metals Bulletin*, 6, 435.
3. Cahn J. W. (1959). The kinetics of cellular segregation reactions. *Acta. Met*., 7, 18-27. Retrieved from https://doi.org/10.1016/0001-6160(59)90164-6
4. Manna I., Pabi S. K., Gust W. (2001). Discontinuous reactions in solids. *International Materials Reviews*, *46*(2), 53-91. Retrieved from https://doi.org/10.1179/095066001101528402
5. Zieba P. (2001) Local characterization of chemistry and kinetics in discontinuous solid state reactions. *Cracow: Polish Academy of Sciences, Institute of Metallurgy and Material Science.*
6. Zięba, P. (2017). Recent developments on discontinuous precipitation. *Archives of Metallurgy and Materials*, *62*(2), 955-968. Retrieved from https://doi.org/10.1515/amm-2017-0138
7. Lyashenko Yu. O. (2004). Model of cellular decomposition of alloys based on the balance and maximum production of entropy. Letters to the ZhTF, 30 (3), 54-63. Retrieved from http://elibrary.lt/resursai/Uzsienio%20leidiniai/ioffe/pztf/2004/03/pztf_t30v03_09.pdf
8. Lyashenko Yu. O., Gusak A. M., Shmatko. O. A. (2005) Self-organization of commercial breakdown and extreme virology in Europe. *Metallophysics and the latest technology,* 27, 873–894.

9. Lyashenko Y. A., Zaitzeva N. V., Shmatko O. A. (2007). Peculiarities of Discontinuous Precipitation in the Pb-Sn Alloy. In *Defect and Diffusion Forum*, 261, 61-76. Retrieved from https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/DDF.261-262.61
10. Lyashenko Y. A. (2010). Choice of optimal regimes in cellular decomposition, diffusion-induced grain boundary migration, and the inverse diffusion problem. *Diffusion-controlled Solid State Reactions*, 381-424. Retrieved from https://doi.org/10.1002/9783527631025.ch12
11. Koval Yu. M., Bezuhlyy A. M., Didyk M. I., Zaytseva N. V., Shmatko O. A. (2004). Structure and stage old alloy lead-tin. *Reports of NAN of Ukraine*, 2, 102-104. Retrieved from http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/85395
12. Vorona S. P., Mazanko V. F., Savchuk M. I., Hranovskaya K. M., Shmatko I. O., Shmatko O. A. (2015). The general kinetics of cellular decay of solid solutions of lead-tin. *Metallophysics and Modern Technologies*, 37(1), 103-113. – Retrieved from http://nbuv.gov.ua/UJRN/MPhNT_2015_37_1_10
13. Dyakonov V. P. (1987) Handbook of algorithms and programs in the BASIC language for personal computers. *Moscow: Science*. (in Rus) Retrieved from http://www.nehudlit.ru/books/detail7652.html

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

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

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

STAGING OF THE CELLULAR DECOMPOSITION OF THE SUPERSATURATED SOLID SOLUTION Co - 13 at.%W

Summary. *The process of cellular decomposition staging of metallic supersaturated solid solutions was observed since the early investigations of this process using the method of optical metallography.The secondary cellular reaction is taking place in depleted reaction in the process of solid solution where concentration is usually higher than the equilibrium temperature of alloying aging. The lower supersaturation of the solid solution causes the lower rate of the secondary cellular reactions, as well as the dispersion of the new microstructure. Although the secondary cellular response process is widespread and well-known, its systematic studies have not been conducted yet. According to the results of isothermal resistometric studies*

of cellular decomposition kinetics in lead-tin alloys the new method of distinguishing data for primary and secondary reactions was proposed.

The purpose of this work is an experimental study of dilatograph of alloy Co-13 at. % W, aged in the temperature range 660-820 ° C by the cellular decomposition mechanism.

The experimental data on the stage cellular decomposition are analyzed on the basis of the developed procedure of time derivatives analysis after alloy volume reduction.Submission of initial experimental isotherms in the coordinates dl/dτ-lg(τ), where -l is the length of the test sample, τ - is the time of the alloy aging, it is possible to accurately determine the time time interval kinetical stages cellular decomposition.It was found that the alloy aging occurs during the primary and secondary reactions at all temperatures of the experiment.The product of the next stage of the cellular reaction, which begins at the end of the previous reaction and proceeds at a substantially lower speed, are cell colonies of much less dispersion.

As a result of dilatograph investigation and application of the developed numerical data processing procedure, the stability of stage cellular decomposition in the Co - 13 at % W alloy temperature interval of aging 675 – 820°C was determined.It is established that at 675°C the process of cellular decomposition stage proceeds in three stages. In the temperature range up to 765°C, there is a two-stage decomposition of the solid solution, and at a temperature of 804°C and 820°C, close to the upper temperature limit of the cellular reaction behavior, only one decomposition stage is recorded.

Keywords: Co-W alloy, cellular decomposition, dilatometric analysis, alloys microstructure, decomposition stages.

Одержано редакцією 03.05.2019
Прийнято до друку 16.07.2019

ORCID: 0000-0002-7549-352X
В. Ф. Мазанко
Доктор тех.наук, професор, гол.н.с., відділ фізики транспортних процесів,
Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України, Київ, Україна,
vmazanko@imp.kiev.ua

ORCID: 0000-0002-7493-9761
Д. С. Герцрікен
Кандидат фіз.-мат. наук, ст. н. с., відділ фізики транспортних процесів,
Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України Київ, Україна,
deciatinka@gmail.com, dina.s.gertsriken@ukr.net

ORCID: 0000-0002-0774-434X
О. О. Новомлинець
Доктор техн. наук, доцент, перший проректор Чернігівського національного технологічного університету, Чернігів, Україна
oon1@ukr.net

ORCID: 0000-0002-8679-351X
В. М. Міронов
Доктор фіз.-мат. наук., професор, кафедра «Фізика, математика та інформаційні технології» Самарський державний аграрний університет, Самара
alexstown007@gmail.com

ORCID: 0000-0002-9947-5166
Д. В. Міронов
Кандидат фіз.-мат. наук, доцент, зав. кафедри «Фізика, математика та інформаційні технології» Самарський державний аграрний університет, Самара
alexstown007@gmail.com

УДК 537.525:546.29:532.72 PACS: 66.30.Dn, 61.72.Bb
DOI: 10.31651/2076-5851-2019-1-40-50

ДИФУЗІЯ У ЗАЛІЗІ ТА ЙОГО СПЛАВАХ ПІСЛЯ НАСИЧЕННЯ ПОВЕРХНІ ІОНАМИ АРГОНУ ТА КРИПТОНУ ПРИ ВІДПАЛАХ ТА ІМПУЛЬСНИХ НАВАНТАЖЕННЯХ

За допомогою методу радіоактивних індикаторів вивчений вплив попереднього введення інертних газів у метали у плазмі жевріючого розряду на дифузію (масоперенесення) при різних зовнішніх впливах. Показано, що наявність попередньо введеного інертного газу в залізо та сплави на його основі призводить до зменшення рухливості атомів при ізотермічних відпалах, низькотемпературному імпульсному навантаженні в широкому інтервалі швидкостей деформації та подальшому іонному бомбардуванні у жевріючому розряді. Бар'єрна дія введеного газу пов'язується із структурно-фазовими змінами у приповерхневих шарах.

Ключові слова: дифузія, рухливість атомів, інертні гази, жевріючий розряд, імпульсні навантаження.

1. Вступ

Відомо, що введення інертних газів у метали шляхом обробки у газових розрядах – цілеспрямоване або за експлуатаційних умов – змінює властивості металу на поверхні та протягом всієї дифузійної зони, яка може досягати макроскопічних значень [1-4]. Воно супроводжується появою у приповерхневому шарі нерівноважної структури, яка характеризується виникненням твердого розчину метал-інертний газ, різних радіаційних дефектів та наповнених газом мікробульбашок [1]. Все це впливає на стабільність матеріалів підчас подальшої експлуатації, особливо при дії підвищених та високих температур, знакозмінних напружень, імпульсних пластичних деформацій тощо [1, 3]. Крім того попередні дослідження показали, що дефектна структура шару та наявність атомів інертного газу може спричинювати бар'єрний вплив на дифузійне проникнення легуючих атомів при наступній імпульсній хіміко-термічній обробці [4, 5].

Постановка проблеми

Оскільки твердий розчин, який виникає в металі в процесі обробки у плазмі жевріючого розряду, є метастабільним і утворюється за типом вилучення [1], дифузія в ньому повинна характеризуватися дещо іншими закономірностям, ніж у чистому металі або твердому розчині, який отриманий за рівноважних умов. Отже знаючи зміни у швидкості переносу речовини при попередньому насиченні поверхні та при поверхневих шарів металу інертним газом чи за рахунок перерозподілу введених атомів інертних газів за умов різних зовнішніх впливів, можна певним чином прогнозувати подальшу поведінку конструкційних матеріалів, які містять аргон, криптон тощо.

Мета

З огляду на все вищевикладене видається перспективним дослідження впливу іонного бомбардування в нейтральному середовищі (аргон, криптон) на такий структурно-чутливий процес, як подальша дифузія у насиченому інертним газом металі.

2. Матеріали та методика

Експерименті проводили на залізі армко, сталі У8 та сплаві заліза з 30% нікелю, з яких виготовляли циліндричні зразки. На частину зразків у вихідному стану наносили гальванічні покриття з заліза чи нікелю товщиною до 1 мкм. Для нанесення нікелю при кімнатній температурі застосовували нікелевий анод і електроліт, який складався з 95% сірчанокислого нікелю $NiSO_4$, 5% хлористого натрію NaCl та кілька крапель водного розчину $NiSO_4$, міченого по нікелю ^{63}Ni, для досягнення необхідного значення pH = 5,5, у електроліт додавали незначну кількість лимонної кислоти $C_6H_8O_7$. Для нанесення заліза застосовували платіновий анод та електроліт, що складався з хлорного заліза $FeCl_3$ з кількома краплями $FeCl_3$, міченого по залізу ^{55}Fe, та соляної кислота у кількості, необхідній для отримання pH = 6. Рівномірність покриттів контролювали шляхом авторадіографування покритих поверхонь. При цьому різниця у значеннях ступеня почорніння фотошару у різних точках поверхні не перевищувала 5%. Нанесення гальванічних покриттів на метали після насичення інертним газом провадилося за тими же режимами. Для одночасної обробки зразки були розташовані на стальній оправці (катоді) симетрично відносно анода. Насичення проводили за тріодною схемою [1, 6]. Крім того для порівняння були проведені досліди за тією же схемою на алюмінії та міді, які попередньо оброблювали у суміші аргону і радіоактивного криптону.

Другу частину зразків піддали цементації у середовищі порошкоподібного карбюризатору $Ba^{14}CO_3$.

Третю частину зразків використовували для введення аргону чи криптону з метою створення метастабільного розчину метал-інертній газ для вивчення проникнення аргону та криптону у вже існуючий розчин. Режими обробки були аналогічними тим, що використовувались при попередньому насиченні інертними газами.

Характеристики застосованих радіоактивних ізотопів наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Характеристики використаних у роботі р/а ізотопів

Table 1

Characteristics of r/a isotopes used in the work

Ізотоп	Тип розпаду	Період напіврозпаду	Енергія β-часток, γ-квантів та характеристичного рентгенівського випромінювання, кеВ
^{14}C	β^-	5 000 років	150 (β)
^{41}Ar	β^-, γ	110 хвилин	2500 (β), 1500 (γ)
^{55}Fe	ε	*3 роки*	*52 (X-rays)*
^{63}Ni	β^-	125 років	*65 (β)*
^{85}Kr	β^-, γ	10 років	680 (β), 517 (γ)

Іонне бомбардування торцевих поверхонь зразків проводили при тиску ~1,3 $\cdot 10^3$ Па в середовищі аргону, криптону та суміші стабільного аргону з радіоактивним ізотопом криптону (біля 0,1 % радіоактивного ізотопу ^{85}Kr) у плазмі жевріючого розряду.

Напруга між анодом та катодом становила 1 кВ, щільність струму 50 мА/см^2. Температура поверхні зразків не перевищувала 473-493 К. Тривалість обробки становила 30 год. Внаслідок такої обробки у при поверхневий шар товщиною 30 – 35 мкм було введено до 2 – 3 % інертного газу, розподіленого у дифузійній зоні за експоненційною залежністю від квадрату відстані від поверхні металу [7]. Це призвело до утворення в приповерхневому шару твердого розчину вилучення аргона та криптону, але з віддаленням від поверхні, приблизно після 20% глибини проникнення, він перетворюється на твердий розчин заміщення. Однак це не впливає на експоненційну залежність коефіцієнта дифузії від глибини Тобто у координатах $\lg D - X^2$ має місце пряма лінія, тому це можна вважати проявом об'ємної дифузії. Розподіл інертного газу на поверхні характеризується наявністю концентрично розташованих зовнішньої та внутрішньої областей (рис. 1 а). До речі, саме внутрішня область містить практично весь введений газ [1, 4, 8].

Насичені зразки були піддані зовнішнім впливам: ізотермічний відпал при температурах 973 ÷ 1173 К протягом 1 ÷ 120 год., ударне стиснення із швидкостями 10^{-1} – 10^4 с$^{-1}$ в інтервалі 293 ÷ 673 К, яке здійснювалось різноманітними способами (ультразвукова ударна обробка, падіння вантажу різної ваги з різної висоті, магнітно-імпульсне стиснення, вибух тощо), мартенситні перетворення за вибуховою кінетикою при низьких та кріогенних температурах, іонне бомбардування у плазмі жевріючого розряду.

3. Результати досліджень

Після введення в залізо та його сплави стабільних ізотопів аргону чи криптону на частину зразків наносили наносили тонкі шари (до 0,1 – 1 мкм) радіоактивних заліза та нікелю. Покриття здійснювали, як для зрізків у вихідному стані, електролітичним способом із водних розчинів $^{55}FeCl_3$ та $^{63}NiSO_4$. Вже підчас електролітичного нанесення металічних покриттів, що містять р/а ізотопи, виявилися особливості, які характеризують процес осадження шарів металів на метал, попередньо насичений інертнім газом. В першу чергу це проявляється у виникненні неоднорідного розподілу осадженого ізотопу на поверхні обробленого зразку, який залежить від ступеню розпилення та від вмісту аргону чи криптону у будь-якому місті на поверхні (рис. 1 *б*), в той час як відмінності у концентрації р/а ізотопів заліза або нікелю на поверхні вихідного армко заліза чи сплавів на його основі не перевищували 3 %. Крім того, для одержання необхідної активності шару при нанесенні на метал з аргоном порівняно з чистим металом були потрібні значно більш високі густини струму при створенні гальванічного покриття. Слід зауважити, що такі ж саме особливості мають місце також для гетеродифузії нікеля у залізо (рис. 1 *в*). Крім того не має значення, аргоном чи криптоном були попереднього насичені зразки та яка кількість газу була введена у межах від 1 до 3%. Також не був помітним вплив на розподіл по поверхні кількості газонаповнених пор та твердого розчину.

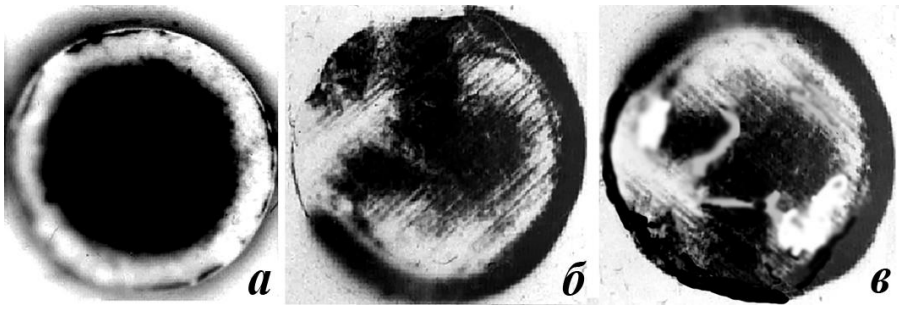


Рис. 1. Макроавторадіограми поверхні заліза, яке містить інертний газ, до (а) та після (б) электролитического нанесения покрытия, и распределение на поверхности никеля после его проникновения в железо, содержащее аргон, при последующем отжиге (в): а – ^{85}Kr, б – ^{55}Fe, в – ^{63}Ni

Fig. 1. Macroautoradiograms of the iron surface containing inert gas before (a) and after (b) electrolytic coating, and distribution on the nikel surface after its penetration into the iron containing argon, with subsequent annealing (c): a – ^{85}Kr, b – ^{55}Fe, c – ^{63}Ni

Проведені експерименти показали, що дифузія заліза в твердому розчині вилучення Fe - Ar відбувається на менші глибини і з меншою швидкістю, ніж у вихідне армко залізо (табл. 2), хоча відомо, що надлишкові структурні вакансії, присутні в твердому розчині вилучення, сприяють зростанню коефіцієнтів дифузії і самодифузії, як це показано, наприклад, на системі Fe - Al [9].

Таблиця 2

Глибини проникнення (X, мкм) і коефіцієнти дифузії (D_{ef}, см^2/с*) заліза ^{55}Fe у залізі та твердому розчині аргону аргону у залізі за изотермічних відпалів.

Table 2

Depths of penetration (X, μm) and diffusion coefficients (D_{ef}, cm^2/s*) of iron ^{55}Fe in iron and argon solid solution in iron by isothermal annealing

T, К	Залізо		Залізо – аргон	
	X	D_{ef}	X	D_{ef}
973	90	$9{,}5 \cdot 10^{-13}$	30	$3{,}3 \cdot 10^{-13}$
1073	115	$7{,}0 \cdot 10^{-12}$	45	$3{,}0 \cdot 10^{-12}$
1173	150	$4{,}2 \cdot 10^{-11}$	60	$1{,}5 \cdot 10^{-11}$

*Використовується ефективний коефіцієнт об’ємної дифузії, оскільки є деякий внесок у потік речовини дифузії по структурним дефектам

Дещо інша картина спостерігається в разі дифузії вуглецю. Глибина проникнення атомів радіоактивного вуглецю ^{14}C в залізо і сталь, що містять атоми аргону, збільшується більш, ніж на порядок в порівнянні з глибиною проникнення атомів заліза в цей матеріал. Наявність інертного газу в кристалічній решітці заліза проявляється тільки на глибинах до 200 мкм, де концентрація атомів вуглецю в Fe - Ar нижче, ніж в Fe. Тобто не тільки атоми аргону, розташовані в приповерхневому шарі товщиною ~ 30 мкм, а й наявні на великих глибинах радіаційні пошкодження кристалічної решітки змінюють проникність заліза і сталі. Однак в цілому глибини проникнення атомів ^{14}C в твердому розчині залізо-аргон і чистому залізі практично збігаються (рис. 2).

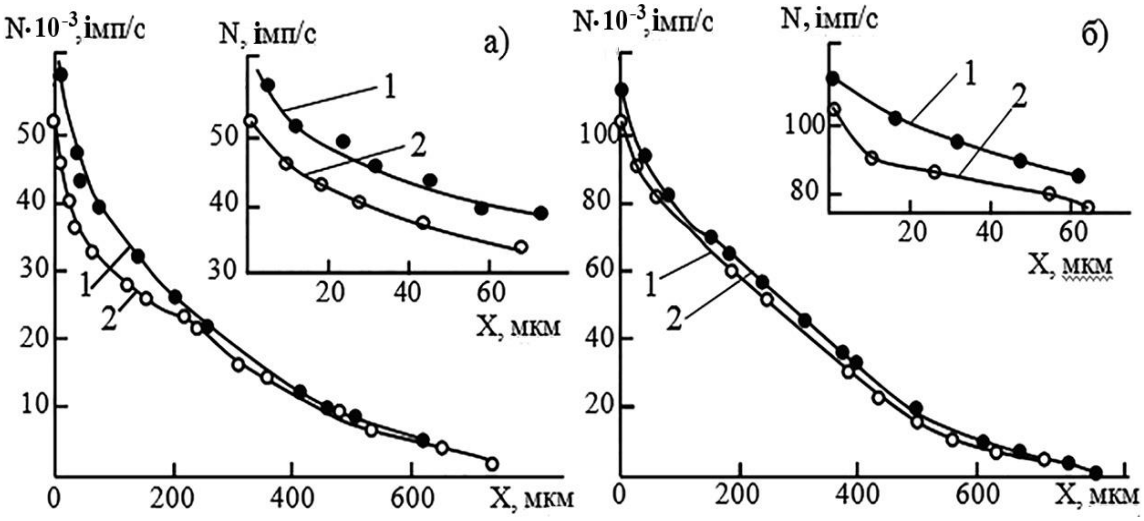


Рис. 2. Концентраційні профілі розподілу атомів 14С і їх початкові ділянки в залізі (1) і твердому розчині аргону в залізі (2) при відпалі протягом 1 год. при 1073 К: а – залізо, б – сталь У8.

Fig. 2. Concentration profiles of the distribution of ^{14}C atoms and their initial sites in iron (1) and argon solid solution in iron (2) on annealing for 1 h. at 1073 K: a - iron, b - steel U8.

При переході від стаціонарного термічного впливу на досліджуваний метал до імпульсного деформування під час відсутності нагріву також спостерігається вплив інертного газу на дифузію. Для швидкостей пластичної деформації в інтервалі від 0,1 до 10^4 с$^{-1}$, як і для різних температур відпалу, присутність в металі атомів інертного газу призводить до зменшення глибини проникнення і швидкості міграції атомів в твердому

розчині в порівнянні з чистим металом (табл. 3, рис. 3). Однак слід зазначити, що з порівняння результатів, представлених в табл. 2 і 3, випливає, що при міграції атомів в металі, що містить інертні гази, температура надає більш слабкий вплив на дифузію, ніж швидкість пластичної деформації. Крім того, на відміну від температури пластична деформація з ростом величини $\dot{\varepsilon}$ призводить до зменшення відмінностей в значеннях коефіцієнта масоперенесення заліза в залізі і твердому розчині інертного газу в металі $D^{Fe}_{M(Fe-Ar)}$. Для ізотермічного відпалу незалежно від температури ця різниця не перевищує ~ 2,5 - 3 разів, тоді як з ростом швидкості деформації від 0,1 до 10^4 c^{-1} відношення $D^{Fe}_{M(Fe)} / D^{Fe}_{M(Fe-Ar)}$ зменшується від 10 до 1,5.

Таблиця 3

Вплив швидкості пластичної деформації на проникнення атомів ^{55}Fe и ^{85}Kr у залізо і твердий розчин аргону у залізі при 300 К (D_M, $см^2/с$*).

Table 3

Influence of plastic deformation rate on the penetration of ^{55}Fe and ^{85}Kr atoms into iron and argon solid in iron at 300 K (M, cm^2/s*).

$\dot{\varepsilon}$, c^{-1}	Залізо		Залізо – аргон	
	^{55}Fe	^{85}Kr	^{55}Fe	^{85}Kr
0,2	$1,8 \cdot 10^{-8}$	$3,1 \cdot 10^{-10}$	$2,0 \cdot 10^{-9}$	-
50	$5,1 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$2,0 \cdot 10^{-7}$
400	$4,2 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$9,8 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$
3000	15,5	3,5	10,0	2,0
10^7	28	7,5	20	6,6

*Використовується коефіцієнт масоперенесення, який, згідно з [10, 11], можна вважати рівним коефіцієнтові об’ємної дифузії.

Для міграції атомів в металах за імпульсної обробці характерний, як правило, рівномірний розподіл за об’ємом зерна [10,11]. Для з'ясування впливу наявності в матеріалі інертного газу на характер проникнення атомів досліджувалася міграція атомів нікелю в залізі. Так, перерозподіл атомів ^{63}Ni в насиченому аргоном залізі при багаторазовому деформуванні з ультразвуковою частотою (0,2 c^{-1}, 30 кГц) в інтервалі температур 305 - 673 К протягом 1 с відбувається також за об’ємом зерен, що підтверджується даними авторадіографічного аналізу (рис. 4 а). Як видно з рисунка, на глибині ~ 10 мкм в площині, паралельній поверхні зразка, спостерігається переважне почорніння в об’ємі зерна, в той час як на границях ступінь почорніння істотно нижче. Причому при деформації в умовах кімнатної температури зменшення концентрації нікелю в границях порівняно з об’ємом зерна виражено менш помітно. Ці відмінності можливо пов'язані з ростом існуючих в насиченому інертним газом металі газонаповнених пір (особливо в границях зерен), що перешкоджають міграції атомів нікелю.

Крім того підвищена концентрація точкових дефектів, переважно вакансій, що виникають, як відомо, в процесі ультразвукової ударної обробки, також може впливати на міграцію атомів при підвищених температурах. Подібним чином мігрують атоми радіоактивного нікелю ^{63}Ni в залізонікелевого сплаві (Fe - 30% Ni, фаза), в приповерхневому шарі якого перебувало до ~ 2% аргону, в процесі імпульсного деформування ударом зі швидкістю 20 c^{-1}.

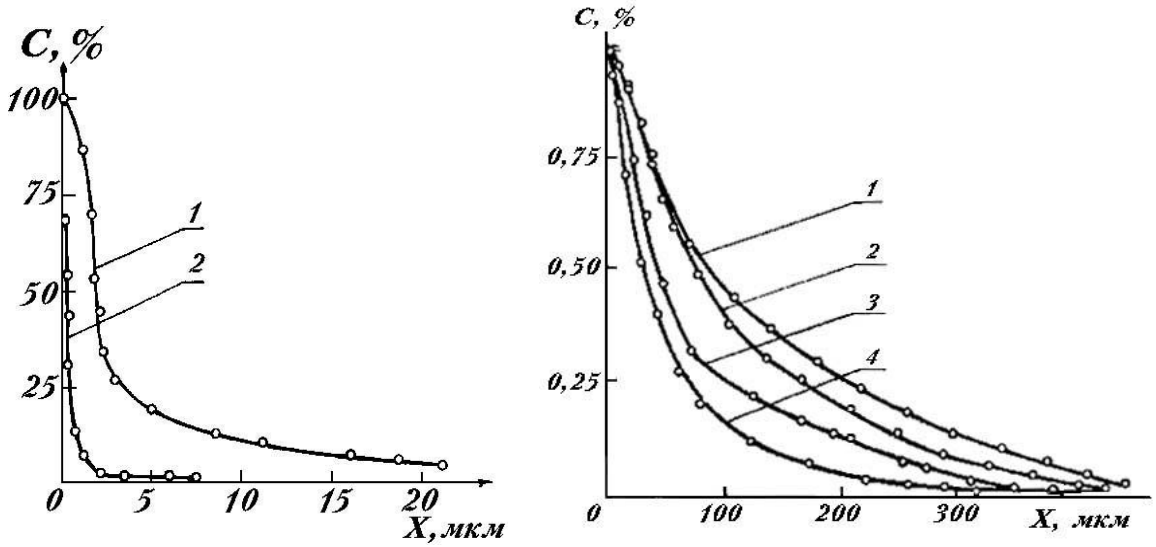


Рис. 3. Концентраційні профілі розподілу атомів 55Fe и 85Kr в залізі та твердому розчині аргону в залізі при імпульсному навантаженні:
а – 1 - 55Fe у Fe, 2- 55Fe у Fe - Ar (50 с-1, 293 К);
б – 1 - 55Fe у Fe, 2 - 55Fe у Fe - Ar, 3 - 85Kr у Fe, 4 - 85Kr у Fe – Ar (3.103 с-1, 323 К).
Fig. 3. Concentration profiles of the distribution ^{55}Fe and ^{85}Kr atoms in iron and argon solid solution in iron under pulsed loading:
a - 1 - ^{55}Fe in Fe, 2- ^{55}Fe in Fe - Ar (50 s-1, 293 K); b - 1 - ^{55}Fe in Fe, 2 - ^{55}Fe in Fe - Ar, 3 - ^{85}Kr in Fe, 4 - ^{85}Kr in Fe - Ar (3.103 s-1, 323 K).

З приповерхневого шару протяжністю близько 0,5 мкм атоми нікелю проникають на глибину до 30 мкм. Причому навіть при збільшенні швидкості деформації на два порядки, проникнення відбувається також за об'ємним механізмом, про що свідчить локалізація атомів ^{63}Ni всередині аустенітних зерен (рис. 4 б), в той час як їх міграція, стимульована тільки іонної обробкою, має чітко виражений зернограничний характер [8]. При цьому швидкість дифузії нікелю в сплав, який містить інертний газ, майже в 5 разів нижче, ніж це має місце при проникненні в сплав, який не містить аргон, і становить $5{,}2\cdot10^{-7}$ см^2/с.

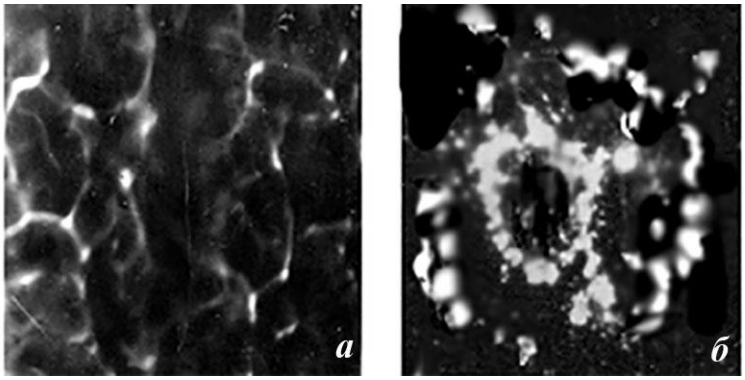


Рис. 4. Мікроавторадіограми заліза (*а*) и сплаву Fe-Ni (*б*), які містять аргон, після проникнення атомів ^{63}Ni (T = 473 К), х 300.

Fig. 4. Microautoradiograms of iron (a) and argon-containing Fe-Ni (b) alloy after penetration of ^{63}Ni atoms (T = 473 K), x 300.

Дослідження масоперенесення (дифузії) криптону ^{85}Kr у гомогенних сплавах Fe+30%Ni та Fe+33%Ni у вихідному стані та після насичення у жевріючому розряді аргоном (~ 1 %) за умов мартенситних перетворень (початок мартенситного

перетворення M_H становить відповідно 233 та 93 К) показало, що при такій схемі імпульсного навантаження наявність інертного газу також зменшує рухливість атомів (табл. 4). Крім того має місце десорбція значної частини аргону із сплавів підчас перетворення навіть при таких низьких температурах. Слід також зауважити, що більш висока рухливість при 93 К порівняно з 233 К не є помилкою, оскільки зростання коефіцієнта масоперенесення при зменшенні температури імпульсного навантаження нижче деякого порогового значення (100 К < Т< 130 К) було експериментально доведено авторами роботи [12].

Таблиця 4

Table 4

Сплав	Fe +30 % Ni	Fe +30 % Ni+1 %Ar	Fe +33 % Ni	Fe +33 % Ni+1 %Ar
Ізотоп	$D_{ef} \cdot 10^{10}$, см^2/с		$D_{ef} \cdot 10^{8}$, см^2/с	
^{55}Fe	15	0,23	210	3,4
^{85}Kr	0,93	0,065	1,3	0,0025

Відмінності у проникненні криптону під дією іонного бомбардування у плазмі жевріючого розряду у залізо та його сплаві і в ці ж матеріали після попереднього насичення аргоном протягом двох діб ілюструються даними табл. 5. Коефіцієнти дифузії зменшуються в 4 – 5 разів. Слід однак зауважити, що таке значне уповільнення дифузії атомів криптону у насиченому металі чи сплаві частково пов’язане з розпиленням поверхні, яке є тим сильнішим, чим більша кількість введеного газу, оскільки наявність газонаповнених пор та твердого розчину метал-інертний газ робить при поверхневий шар більш пухким. І тому розпилення зростає, що зменшує величину концентраційного профілю проникнення криптону. Крім того на поверхні завжди має місце десорбція газу.

Таблиця 5

Вплив наявності інертного газу в приповерховому шарі на коефіцієнт дифузії криптону ^{41}Ar при подальшій обробці у плазмі жевріючого розряду (~ 500 К)

Table 5

Influence of the inert gas in the surface layer on diffusion coefficient of krypton ^{41}Ar during further treatment in the glow discharge plasma (~ 500 K)

Матеріал		Fe	α-(Fe-Ni)	γ-(Fe-Ni)	($\alpha+\gamma$)-(Fe-Ni)
Вихідний стан	$D_{ef} \cdot 10^{14}$,см^2/	5,1	30	14	45
Після насичення		1,2	5,5	3,1	11

Експерименти, проведені на алюмінії та міді, показали, що проникнення атомів криптону при 6 год. обробки характеризується значеннями коефіцієнтів дифузії $9{,}7 \cdot 10^{-11}$ та $2{,}5 \cdot 10^{-11}$ см^2 /с відповідно. Обробка після попереднього насичення самим аргоном протягом 1 год. призвела до зменшення рухливости атомів криптону під час наступного бомбардування у суміші газів. Так значення коефіцієнтів дифузії знизились до $3{,}3 \cdot 10^{-11}$ та $8{,}1 \cdot 10^{-12}$ см^2 /с відповідно. Отже цей ефект має також місце на різних металах.

4. Висновки

Таким чином, бомбардування металів іонами інертних газів створює бар'єрний ефект в приповерхневому шарі, що призводить до зменшення його дифузійної проникності як в умовах стаціонарних ізотермічних відпалів, так і імпульсних впливів. Така дія наявності газу можливо спричинена виникненням пересичених твердих розчинів, газонаповнених пор, різних структурних дефектів.

Список використаної літератури:

1. Герцрикен Д. С. Тлеющий разряд и инертные газы в металах / Д. С. Герцрикен, В. М. Тышкевич. – Киев: Академпериодика, 2007. – 272 с. – Режим доступу: ISBN 966-02-2320-X
2. Мазанко В. Ф. Диффузионные процессы в металлах под действием магнитных полей и импульсных деформаций, том 2 / В. Ф. Мазанко, А. В. Покоев, В. М. Миронов, Д. С. Герцрикен, Д. В. Миронов, Г. В. Луценко. – М.: Машиностроение, 2006. – 310 с .– Режим доступу: https://www.twirpx.com/file/1083881/
3. Штеренберг А. М. Влияние тлеющих и дуговых разрядов на диффузионные процессы / А. М. Штеренберг, В. Ф. Мазанко, Д. С. Герцрикен, В. М. Миронов, Д. В. Миронов, С. А. Бобырь. – М. Инновационное машиностроение, 2018. – 379 с
4. Мазанко В. Ф. Влияние тлеющего разряда на распределение инертных газов на поверхности металлов / В. Ф. Мазанко, Д. С. Герцрикен, О. А. Новомлынец, Д. В. Миронов, В. М. Миронов // 13-я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом». Минск: – 30 сентября - 3 октября 2019.
5. Мазанко В. Ф. Влияние бомбардировки ионами аргона в плазме тлеющего разряда на диффузионную проницаемость железа и его сплавов В. Ф. Мазанко, В. М. Миронов, А. Н. Безуглый, С. А. Бобырь. // Труды XII Межд. Совещ. «Радиационная физика твёрдого тела», Севастополь: 1-6 июня 2002 г. М.: НИИ ПМТ. – С. 220-224.
6. Бобырь С. А. Особенности взаимодействия металлов с инертными газами в плазме тлеющего разряда / С. А. Бобырь, Д. С. Герцрикен, В. М. Миронов, В. М. Тышкевич // Взаимодействие излучений с твердым телом (ВИТТ-2001). Минск: БелГУ. – 2001. – С. 60 -63. – Режим доступу: http://elib.bsu.by/handle/123456789/203874
7. Тышкевич В. М. Влияние условий обработки и характеристик материалов на их взаимодействие с инертными газами в плазме тлеющего разряда / В. М. Тышкевич, Д. С. Герцрикен // Металлофизика и новейшие технологии. – 2001. – Т. 23, № 1. – С. 51 – 69.
8. Герцрікен Д. С. Особливості перерозподілу атомів поверхневих шарів при іонному бомбардуванні. / Д. С. Герцрикен, В. М. Тишкевич, В. М. Черніков. // *Доп. НАНУ*. – 1996. – № 12. – С. 113-116.
9. Герцрикен С. Д. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. / С. Д. Герцрикен, И. Я. Дехтяр. – М.: Физматгиз, 1960. – 564 с.
10. Герцрикен Д. С. Массоперенос в металлах при низких температурах в условиях внешних воздействий / Д. С. Герцрикен, В. Ф. Мазанко, В. М. Тишкевич, В. М. Фальченко. – Киев: НАНУ, 1999. – 436 с.
11. Миронов В. М. Массоперенос и фазообразование в металлах при импульсных воздействиях / В. М. Миронов, В. Ф. Мазанко, Д. С. Герцрикен, А. В. Филатов. – Самара: Самарский университет, 2001. - 230 с.
12. Mazanko V. M. Temperature effect on diffusion processes in metals at different impulse treatments / V. M. Mazanko, Yu. N. Koval, Yu. Ya. Meshkov, V. M. Mironov, V. V. Alekseeva // Вісник Черкаського університету. Серія «Фізико-математичні науки». – 2007. – Т. 117. – С. 40 – 46. – Режим доступу: https://elibrary.ru/item.asp?id=15530214

References:

1. Gertsriken D. S., Tyshkevich V. M. (2007) *Glow discharge and inert gases in metals*. Kyiv: Akademperiodika (in Russ.) Retrieved from ISBN 966-02-2320-X
2. Mazanko V. F., Pokoyev A. V., Mironov V. M., Gertsriken D. S., Mironov D. V., Lutsenko G. V. (2006) *Diffusion processes in metals under the influence of magnetic fields and pulsed strains, volume 2*. M.: Mashinostroyeniye (in Russ.) Retrieved from https://www.twirpx.com/file/1083881/

3. Shterenberg A. M., Mazanko V. F., Gertsriken D.S., Mironov V.M., Mironov D. V., Bobyr' S. A. (2018) *The effect of glow and arc discharges on diffusion processes*. M.: Innovatsionnoye mashinostroyeniye (in Russ.)
4. Mazanko V. F., Gertsriken D. S., Novomlynets O. A., Mironov D. V., Mironov V. M. (2019) Influence of glow discharge on the distribution of inert gases on metals surface. *13-ia Mezhdunarodnaia konferentsiia Vzaimodeistvie izluchenii s tverdym telom.* Minsk (in Russ.)
5. Mazanko V. F., Mironov V. M., Bezuglyi A. N., Bobyr S. A. (2002) Influence of bombardment by argon ions in a glow discharge plasma on diffusion permeability of iron and its alloys. *Trudy KHII Mezhd Soveshch Radiatsionnaia fizika tverdogo tela, Sevastopol.* M. (in Russ).
6. Bobyr' S. A., Gertsriken D. S., Mironov V. M., Tyshkevich V. M. (2001). Features of the interaction of metals with inert gases in a glow discharge plasma .*Vzaimodeystviye izlucheniy s tverdym telom (VITT-2001). Minsk: BelGU (The interaction of radiation with a solid (WITT-2001). Minsk: BelSU)*, 60-63 (in Russ.) Retrieved from http://elib.bsu.by/handle/123456789/203874
7. Tyshkevich V. M., Gertsriken D. S. (2001) Influence of processing conditions and characteristics of materials on their interaction with inert gases in a glow discharge plasma. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol*., 23(1), 51-69 (in Russ.)
8. Gertsriken D. S.,Tishkevich V. M., Chernikov V. M. (1996) Features of the re-atomization of the surface balls at the ion bombardment. *Dop. NANU*, 12, 113-116. (in Russ.)
9. Gertsriken S. D., Dekhtyar I. Y. (1960) *Solid phase diffusion in metals and alloys*. M.: Fizmatgiz (in Russ.)
10. Gertsriken D. S., Mazanko V. F., Tishkevich V. M., Falchenko V. M. (1999) *Mass transfer in metals at low temperatures under external influences*. Kyiv: NANU (in Russ.)
11. Mironov V. M., Mazanko V. F., Gertsriken D. S., Filatov A. V. (2001) *Mass transfer and phase formation in metals under pulsed effects*. Samara: Samarskiy universitet (in Russ.)
12. Gertsriken D. S., Mazanko V. M., Koval Y. N., Meshkov Y., Mironov V. M., Alekseeva V. V., Mironova T. V. (2007) Temperature effect on diffusion processes in metals at different impulse treatments. *Visnyk Cherkaskoho Universytetu. Seriia «Fizyko-Matematychni Nauky» (Bulletin of Cherkasy University. Series "Physics and Mathematics")*, (117), 40-46. Retrieved from https://elibrary.ru/item.asp?id=15530214

V. F. Mazanko
Doctor of Technical Sciences, Professor, Chief Research Fellow. Department of Transport Process Physics. G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine,
vmazanko@imp.kiev.ua

D. S. Gertsriken
Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Department of Transport Process Physics, Senior Research Fellow. G. V. Kurdyumov Institute for Metal Physics of the N.A.S. of Ukraine, Kyiv, Ukraine,
deciatinka@gmail.com , dina.s.gertsriken@ukr.net

O. A. Novomlynets
First Vice-Rector, Doctor of Technical Sciences,
Professor. Chernihiv National University of Technology, Chernihiv, Ukraine,
oon1@ukr.net

D. V. Mironov
Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Associate Professor, Head Department of Physics, Mathematics and Information Technology, Samara State Agrarian University, 446442, Samara Region, Kinel, smt. Ust-Kinelsky, ul. 8A Sportivnaya.
alexstown007@gmail.com

V. M. Mironov
Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Department of Physics, Mathematics and Information Technology, Samara State Agrarian University, Samara Region, Kinel
alexstown007@gmail.com

DIFFUSION IN IRON AND ITS ALLOYS AFTER SATURATION OF THE SURFACE WITH ARGON AND KRYPTON IONS DURING ANNEALING AND PULSED LOADING

Summary. *The effect of the preliminary introduction of inert gases (argon and krypton) into iron and its alloys in a glow discharge plasma on diffusion (mass transfer) under various external influences was studied using methods based on the use of radioactive isotopes and x-rays. The studies were carried out by methods of x-ray diffraction analysis, layered radiometric analysis of residual integral activity, macro-, micro-, electron-microscopic and activation autoradiography. Isotopes of iron 55Fe, nickel 63Ni, carbon 14C, argon 41Ar and krypton 85Kr were used. The following external effects were applied to the metal (alloy) in the initial state and after saturation with an inert gas: galvanic coating, isothermal annealing, athermal martensitic transformation with explosive kinetics and a large volume effect (~ 3%), ultrasonic impact treatment, compression due to deformation when the load falls, magnetic pulse deformation, etc. It is shown that the presence of a pre-introduced inert in iron and alloys based on it leads to a decrease in the mobility of atoms during annealing, low-temperature pulsed loading in a wide range of deformation rates, and further ion bombardment in a glow discharge. No difference was found in the effect of the type of inert gas — argon or krypton — on the change in atomic mobility, surface distribution, and the shape of the concentration profile. The barrier effect of the introduced gas is associated with structural-phase changes in the surface layers by the occurrence of gas-filled pores and a subtraction solid solution in the surface layers, which transforms into a substitutional solid solution away from the surface. Additional studies have shown that the barrier effect of the introduced inert gas on diffusion during subsequent exposures is observed not only on iron, but also on copper and aluminum. This effect is especially pronounced during the subsequent ion bombardment of copper and aluminum saturated with one or another inert gas in a krypton or argon medium as compared to the subsequent pulsed compression or deformation under martensitic transformations. This suggests the universal nature of the discovered regularity.*

It should be noted according to autoradiographic studies that the presence of an inert gas, which slows down the transfer of matter during subsequent treatments, does not change the nature of the distribution of atoms. There is diffusion over the grain volume with some depletion of the surface layer, and the concentration profiles are described by an exponential dependence on the square of the penetration depth. Therefore, the mechanism of volume diffusion is preserved over the entire range of temperatures and strain rates, and also does not depend on the type of external influence applied. This is true for native atoms and atoms forming solid solutions of various types: substitution (nickel), interstitial (carbon), subtraction (argon and krypton).

Keywords*:* diffusion, atomic mobility, inert gases, glow discharge, pulsed loading.

Одержано редакцією 10.07.2019
Прийнято до друку 16.09.2019

ORCID: 0000-0003-1555-3831
Н. В. Сторожук
Кандидат фіз.-мат. наук,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
Черкаси, Україна, nadushenka@ukr.net

ORCID: 0000-0002-2594-5559
А. М. Гусак
Доктор фіз.-мат. наук, професор,
Заслужений діяч науки і техніки України,
пр.н.с. лабораторії математичної фізики кафедри фізики,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
Черкаси, Україна, amgusak@ukr.net

УДК 538.93 PACS: 68.35.Fx, 81.40.Lm
DOI: 10.31651/2076-5851-2019-1-51-59

ЕЛЕМЕНТАРНА МОДЕЛЬ ПРЯМОГО З'ЄДНАННЯ МАТЕРІАЛІВ ПРИ НИЗЬКІЙ ТЕМПЕРАТУРІ*

В роботі запропоновано найпростішу модель кінетики завершальної стадії з'єднання двох поверхонь. Описано основні припущення моделі та виведено математичні рівняння процесу в наближенні монорозмірності пор.

Ключові слова: пори, спікання, дифузійна повзучість, кінетика, дифузія вздовж інтерфейсів.

1. Вступ

Проблема безпосереднього з'єднання матеріалів (наприклад, мідь-мідь) при відносно низькій температурі і без використання припоїв останні роки стала особливо актуальною у мікроелектроніці. В роботах [1-5] продемонстровано суттєвий прогрес у досягненні хорошого з'єднання при безпосередньому контакті двох мідних провідників. Вказана проблема до певної міри аналогічна з'єднанню матеріалів при спіканні [6-7]. Однак, існує багато відмінностей, включаючи роль орієнтації зерен, обробки поверхні та інше. Уявимо собі контакт двох поверхонь із малою шорсткістю (нерівності порядку десятків нанометрів) під тиском. По аналогії зі спіканням порошків [6], можна уявити три основні стадії процесу:

1. На першій стадії утворюється множина ізольованих контактів, кількість і контактна площа яких збільшується з часом завдяки тиску і з урахуванням капілярних ефектів.
2. На наступній стадії можна очікувати утворення двофазної квазідвовимірної контактної зони, яка складається із двох взаємопроникаючих перколяційних кластерів – кластера контактних ділянок і кластера пор.
3. На третій стадії можна очікувати утворення вже майже повного контакту крім деякої кількості ізольованих пор на інтерфейсі. Ці пори з часом заліковуються завдяки тиску та з урахуванням капілярних ефектів.

* Статтю написано згідно з держбюджетною темою "Мультимасштабне моделювання конкурентної нуклеації, росту і коалесценції фаз в ізотермічних реакціях та СВС-реакціях" (№ 0118U003861).

Наша робота присвячена найпростішій моделі третьої стадії.
Приймаючи до уваги специфіку контакту між двома відполірованими поверхнями, шорсткість яких обумовлена, зокрема, терасами, сходинками та кінками, можна уявити початковий контакт не як множину «точок», а як множину «ліній». Звичайно, на першій стадії контактна проща набагато менша за повну площу майбутнього контакту. Ми представляємо цю площу не як множину ізольованих «плям», а як множину «товстих ліній», які перетинаються. В нашій елементарній моделі (поки що) ми будемо розглядати періодичну квадратну мережу товстих ліній, які всі розширюються одночасно і однаково. Тим самим ми поки що нехтуємо явищем коалесценції, коли одні контактні пори можуть рости за рахунок поїдання менших. В роботі формулюються основні рівняння моделі та демонструються результати найпростішої програми, побудованої на базі вказаної моделі. При цьому досліджується саме кінетика зменшення пор і збільшення площі контакту.

2. Модель

Вид зверху нашої монорозмірної моделі показано на Рис. 1.

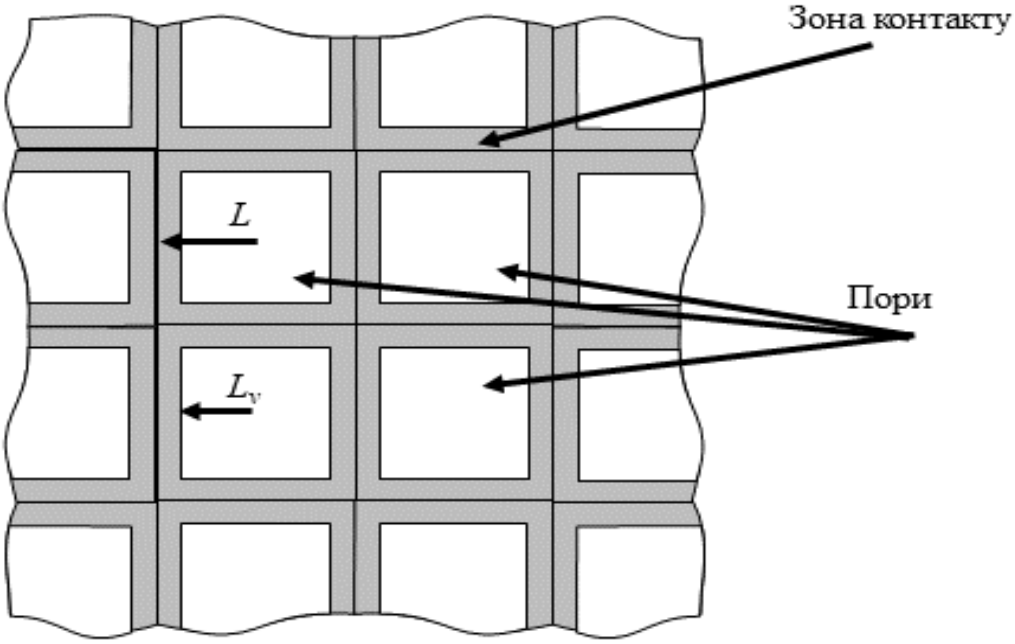


Рис.1. Схема контакту в монорозмірній моделі.
Fig.1. Plan view of contact in the monosize model.

Період структури рівний $2L$. Латеральний розмір (вздовж площини контакту) всіх пор позначається L_v, товщина кожної ділянки контакту рівна $2L_v$. На ділянках контакту маємо вже готовий інтерфейс під дією ефективного тиску:

$$p = P^{external} \frac{L^2}{L^2 - L_v^2} \tag{1}$$

Приймаємо, що кожна пора симетрично заходить на глибину h в кожний з двох матеріалів. А саме, кожна пора – це паралелепіпед із змінними розмірами $2L_v \cdot 2W \cdot 2h$, де ширину W у конкретних розрахунках приймаємо як $2L_v$ (див. Рис.2).

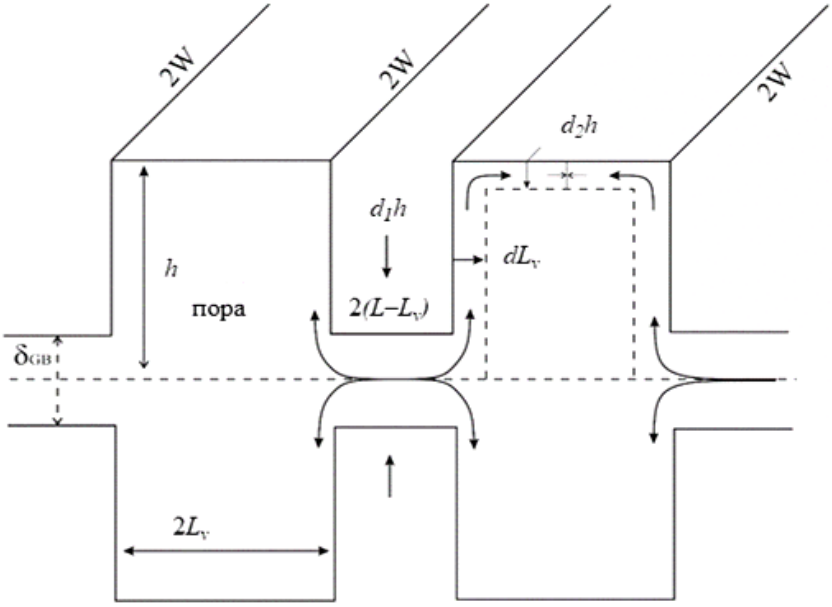


Рис. 2. Поперечний переріз інтерфейсу, що містить контактні ділянки та пори.
Fig.2. Cross-section of interface containing contact areas and voids.

Під дією тиску (зовнішнього і лапласового – від пор) атоми з обох контактуючих матеріалів «вичавлюються» на внутрішню поверхню пор завдяки дифузії вздовж контактного інтерфейсу та поверхневій дифузії вздовж вільних поверхонь пор (нагадаємо, що ми розглядаємо випадок достатньо низьких температур, коли дифузія в об'ємі матеріалу заморожена, так що атоми можуть мігрувати вздовж інтерфейсу та вздовж вільних поверхонь). дифузійну ширину інтерфейсу приймаємо δ_{GB} приймаємо типовою для задач інтерфейсної дифузії і рівною нанометр (за порядком величини). Як показано на Рис. 2. вичавлювання атомів у пори одночасно повинно призводити до відповідного зменшення висоти пор d_1h. З іншого боку, вичавлені атоми зрештою осідають на внутрішній поверхні пори – як на бокових поверхнях, так і на верхній і нижній (див. Рис. 2). Зміщення бокових поверхонь позначаємо dL_v, зміщення верхніх і нижніх поверхонь d_2h (див. Рис.2). очевидно, що швидкість вказаних зміщень визначається потоками та їх дивергенцією, а самі потоки визначаються в першу чергу різницею хімічних потенціалу між точками 1-2-3-4 на Рис. 3.

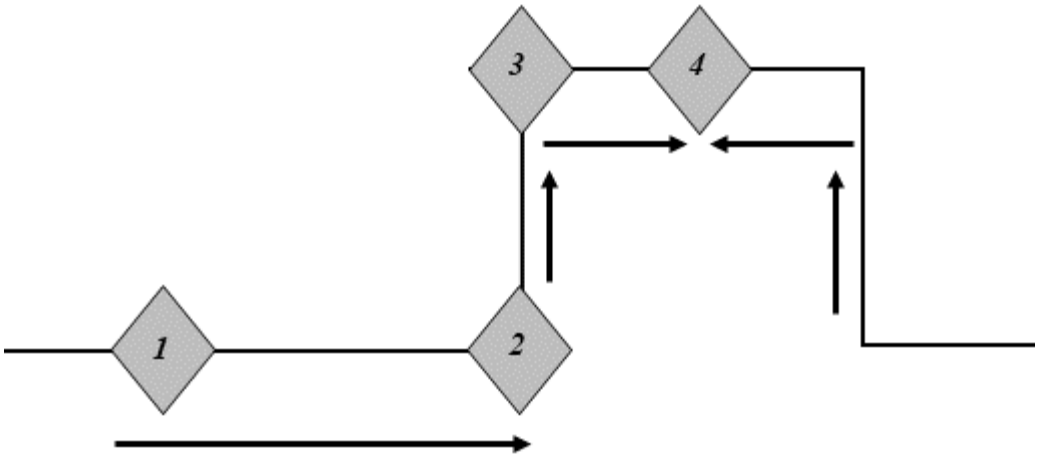


Рис. 3. Три основні потоки між 4 базовими точками.
Fig. 3. Three main fluxes between 4 basic places.

Ми приймаємо, що стискання відбувається вздовж однієї осі Z, відповідно, в однорідному матеріалі тензор напруг має вигляд:

$$\hat{\sigma}_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -P^{external} \end{pmatrix}, \; -\frac{1}{3} Sp\hat{\sigma} = \frac{P^{external}}{3} \tag{2}$$

Хімічний потенціал на контактному інтерфейсі повинен включати доданок із тиском, враховуючи, що ефективний тиск вище за зовнішній внаслідок оберненої пропорційності до контактної площі (див. рівняння (1)), тому:

$$\mu_1 = \mu_0 + p \cdot \Omega, \; p = \frac{1}{3} P^{external} \left(\frac{L^2}{L^2 - L_v^2} \right) \tag{3}$$

Ми збираємося врахувати вплив поверхневого натягу на кінетику еволюції пор, але не можемо безпосередньо застосувати формулу Лапласа з радіусами кривизни через те, що в моделі вибрана прямокутна форма пор. Тому повернемося до вихідного означення потенціалу Гіббса-Томсона, як додаткової (від'ємної або додатньої) поверхневої енергії, яка виникає при додаванні атомів на існуючі поверхні.

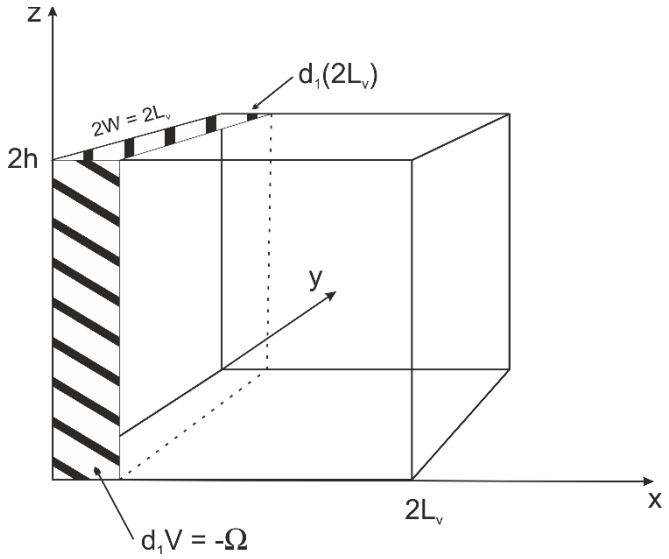


Рис. 4. Фізична природа потенціалу Гіббса-Томсона на "лівій" стінці пори внаслідок зміни поверхневої енергії за рахунок додавання та розподілу атомів вздовж цієї поверхні.

Fig. 4. Physical nature of GT-potential at the "left" wall as a result of surface energy change due to adding and distributing atoms over this wall.

Спочатку розмістимо один додатковий атом (або моль атомів) на внутрішній поверхні пори в точці 2 і розмажемо його рівномірно по «лівій» внутрішній поверхні пори, площею $2h \cdot 2W$ (як вказано вище ми при розрахунках беремо $2W = 2L_v$). Результатом такого додавання і розмазування є:

1. Зменшення об'єму пори $d_1 V = -\Omega = 2h \cdot 2L_v \cdot d_1(2L_v)$, так, що $d_1(2L_v) = -\frac{\Omega}{4hL_v}$.

(Тут Ω - це атомний (якщо додаємо атом) або мольний (якщо додаємо моль атомів) об'єм.)

2. Зменшення двох «горизонтальних» поверхонь ZX на величину $2h \cdot d_1(2L_v)$ та на таку ж величину двох «вертикальних» поверхонь XY, а також до одночасного зростання

площі горизонтального контактного інтерфейсу на $2L_v \cdot \left(-d_1\left(2L_v\right)\right)$. Тоді вклад ефекту Гіббса-Томсона у хімічний потенціал може бути легко знайдений:

$$\Delta^{surface}\mu_2 = 2\gamma_{zx} \cdot 2h \cdot d_1\left(2L_v\right) + 2\gamma_{xy} \cdot 2L_v \cdot d_1\left(2L_v\right) + \gamma_{GB} \cdot 2L_v\left(-d_1\left(2L_v\right)\right)$$

$$d_1\left(2L_v\right) = -\frac{\Omega}{4hL_v} \tag{4}$$

$$\Delta^{surface}\mu_2 = -\Omega\frac{\left(2\gamma_{zx} \cdot 2h + 2\gamma_{xy} \cdot 2L_v - \gamma_{GB} \cdot 2L_v\right)}{4hL_v} = -\Omega\left(\frac{\gamma_{zx}}{L_v} + \frac{\gamma_{xy}}{h} - \frac{\gamma_{GB}}{2h}\right)$$

Повний хімічний потенціал в точці 2 на Рис. 3 беремо у вигляді:

$$\mu_2 = \mu_0 + 0 + \Omega \cdot \left(-\frac{\gamma_{zx}}{L_v} - \frac{\gamma_{xy}}{h} + \frac{\gamma_{GB}}{2h}\right) \tag{5}$$

Нульовий другий доданок у формулі (5) вказує на наше припущення про цілковиту релаксацію напруг в центрі бокової поверхні пори.

Аналогічно, ми можемо знайти поверхневі доданки для хімічного потенціалу в точці 4 на Рис.3 (див. Рис.5).

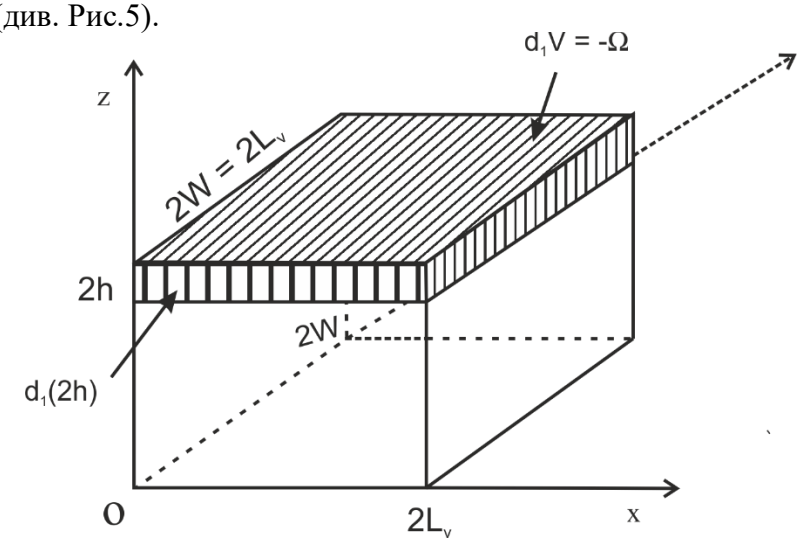


Рис. 5. Фізична природа потенціалу Гіббса-Томсона на «стелі» внаслідок зміни поверхневої енергії за рахунок додавання та розподілу атомів вздовж цієї поверхні.
Fig. 5. Physical nature of GT-potential at the “ceiling” as a result ofd surface energy change due to adding and distributing atoms over this ceiling.

Знову ж, розміщаємо додатковий атом, або моль атомів, на внутрішній поверхні в точці 4 (Рис. 3) і розмазуємо його площі верхньої грані пори з площею $2L_v \cdot 2W = 4L_v^2$. В результаті додавання та розмазування атомів:

1. Об’єм зменшується на $d_1V = -\Omega = 2L_v \cdot 2L_v \cdot d_1\left(2h\right)$, так, що $d_1\left(2h\right) = -\frac{\Omega}{4h\left(L_v\right)^2}$

.

2. Зменшення двох «вертикальних» поверхонь ZX на величину $2L_v \cdot d_1\left(2h\right)$ та на таку ж величину двох «вертикальних» поверхонь YZ а також до одночасного зростання площі горизонтального контактного інтерфейсу на $2W \cdot d_1\left(2h\right) = 2L_v \cdot d_1\left(2h\right)$. Тоді вклад ефекту Гіббса-Томсона у хімічний потенціал є наступним:

$$\Delta^{surface}\mu_2 = 2\gamma_{zx}\cdot 2L_v\cdot d_1(2h) + 2\gamma_{yz}\cdot 2L_v\cdot d_1(2h)$$

$$d_1(2h) = -\frac{\Omega}{4(L_v)^2}$$

$$\Delta^{surface}\mu_2 = -\Omega\frac{(2\gamma_{zx}\cdot 2L_v + 2\gamma_{yz}\cdot 2L_v)}{4(L_v)^2} = -\Omega\left(\frac{\gamma_{zx}}{L_v} + \frac{\gamma_{yz}}{L_v}\right) \tag{6}$$

$$\mu_4 = \mu_0 + \Omega\cdot\left(-\frac{\gamma_{zx}}{L_v} - \frac{\gamma_{yz}}{L_v}\right)$$

Тепер необхідно побудувати вираз для потоків між точками 1-2-3-4 та записати рівняння балансу потоків.

Потік з контактної зони вздовж інтерфейсу до пори індукує зміщення верхньої поверхні пори на величину d_1h в контактній зоні. (пізніше, ми врахуємо ще один доданок d_2h за рахунок приєднання атомів до «стелі» і до «дна» пори, так, що повне зменшення висоти пори: $dh = d_1h + d_2h$). Умова збереження речовини в даному випадку має вигляд:

$$w\frac{\delta}{2}\frac{D_{GB}(\mu_1-\mu_2)}{kT(L-L_v)} = w(L-L_v)\frac{d_1h}{dt}. \tag{7}$$

Частина цього потоку іде по вертикальному напряму вздовж «лівої» стін пори, а різниця використовується для зсуву вертикальної стіни. Знову ж таки, збереження речовини приводить до формули:

$$w\frac{\delta}{2}\frac{D_{GB}(\mu_1-\mu_2)}{kT(L-L_v)} = w\frac{\delta_\perp D_\perp(\mu_2-\mu_3)}{kTh} + wh\frac{d_1(L-L_v)}{dt}. \tag{8}$$

В точці 3 (Рис. 3) ми просто фіксуємо збереження потоку. Він змінює напрям з вертикального на горизонтальний. Ця умова неперервності потоку (аналог першого закону Кірхгофа) слугує як рівняння для знаходження проміжного хімічного потенціалу в точці 3:

$$w\frac{\delta_\perp D_\perp(\mu_2-\mu_3)}{kTh} = w\frac{\delta_\parallel D_\parallel(\mu_3-\mu_4)}{kTL_v} \Rightarrow \mu_3 = \frac{\mu_2\cdot\delta_\perp D_\perp L_v + \mu_4\cdot\delta_\parallel D_\parallel h}{\delta_\perp D_\perp L_v + \delta_\parallel D_\parallel h} \tag{9}$$

Нарешті, в нашій моделі весь потік, направлений до точки 4 розмазується і використовується для зміни висоти «стелі»:

$$w\frac{\delta_\parallel D_\parallel(\mu_3-\mu_4)}{kTL_v} = wL_v\left(-\frac{d_2h}{dt}\right). \tag{10}$$

Взявши хімічний потенціал в точці 3 з рівняння (9)

$$\mu_3 = \frac{\mu_2\cdot\delta_\perp D_\perp L_v + \mu_4\cdot\delta_\parallel D_\parallel h}{\delta_\perp D_\perp L_v + \delta_\parallel D_\parallel h},$$

і використовуючи його для отримання виразу для рушійних сил,

$$\mu_2 - \mu_3 = \frac{\mu_2-\mu_4}{1+\dfrac{\delta_\perp D_\perp L_v}{\delta_\parallel D_\parallel h}}, \tag{11}$$

$$\mu_3 - \mu_4 = \frac{\mu_2-\mu_4}{1+\dfrac{\delta_\parallel D_\parallel h}{\delta_\perp D_\perp L_v}}. \tag{12}$$

Нарешті, комбінуючи приведені вище рівняння для балансу потоків, ми комбінуємо рівняння для кінетики з’єднання, а конкретніше для зміни поперечного і повздовжнього росту пор на контактному інтерфейсі:

$$\frac{dL_v}{dt} = -\left(\frac{1}{kT}\right)\frac{1}{h}\left(+\frac{\delta_\perp D_\perp\left(\mu_2-\mu_3\right)}{h} - \frac{\delta_{GB}D_{GB}\left(\mu_1-\mu_2\right)}{2\left(L-L_v\right)}\right) \tag{13}$$

$$\frac{dh}{dt} = -\left(\frac{1}{kT}\right)\left(\frac{\delta_{GB}D_{GB}\left(\mu_1-\mu_2\right)}{2\left(L-L_v\right)^2} + \frac{\delta_\parallel D_\parallel\left(\mu_3-\mu_4\right)}{\left(L_v\right)^2}\right) \tag{14}$$

де

$$\mu_1-\mu_2 = \Omega\cdot\left(p+\frac{\gamma_{zx}}{L_v}+\frac{\gamma_{xy}}{h}-\frac{\gamma_{GB}}{2h}\right) \tag{15}$$

$$\mu_2-\mu_3 = \frac{\mu_2-\mu_4}{1+\frac{\delta_\perp D_\perp}{\delta_\parallel D_\parallel}\frac{L_v}{h}},\ \mu_3-\mu_4 = \frac{\mu_2-\mu_4}{1+\frac{\delta_\parallel D_\parallel}{\delta_\perp D_\perp}\frac{h}{L_v}}. \tag{16}$$

Системи рівнянь (13)-(16) і формує математичну модель процесу в наближенні монорозмірності пор.

3. Приклади чисельних розрахунків

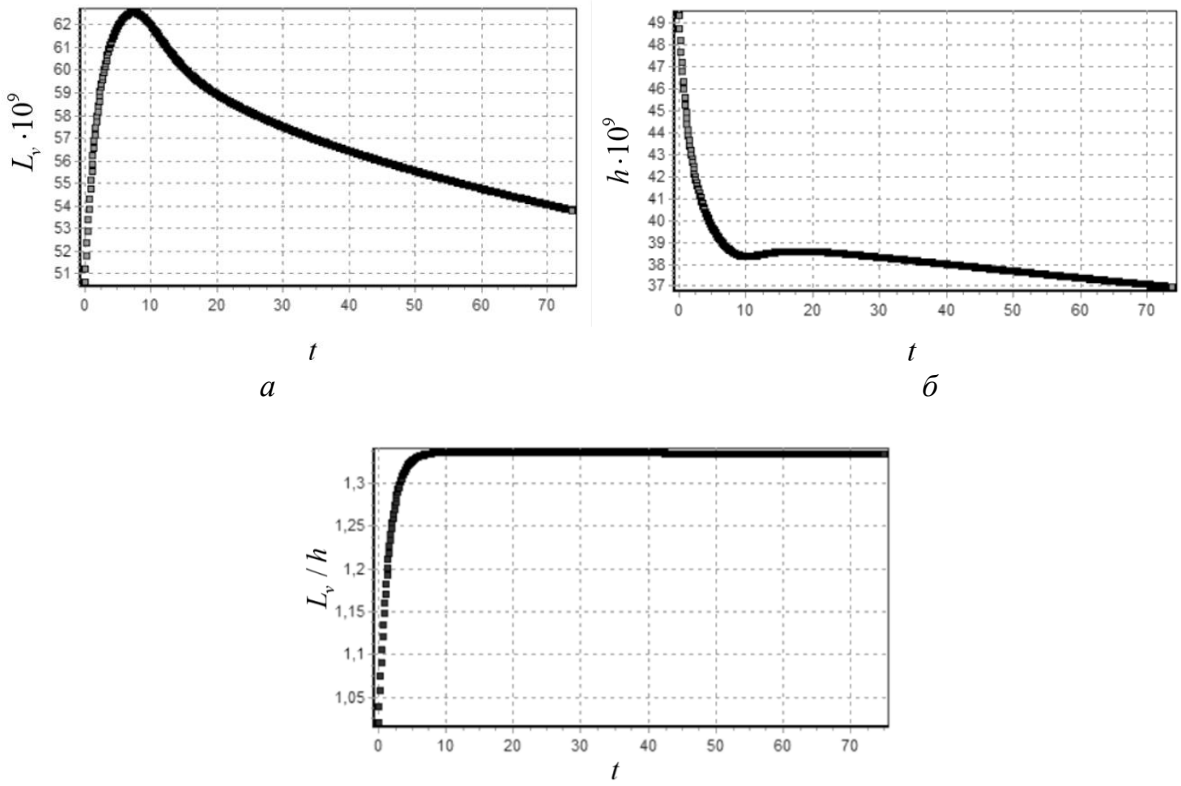


Рис. 6. Часова залежність (а) – L_v , (б) – h та (в) – параметру форми при $P^{external} = 0,69\cdot10^6$ Па, $\Omega = 10^{-29}$, $L = 7\cdot10^{-8}$ м, $L_v = 5\cdot10^{-8}$ м, $T = 473$K, $D_\perp = 5\cdot10^{-12}$ м^2/с, $D_\parallel = 10^{-11}$ м^2/с, $\gamma_{zx} = \gamma_{xy} = \gamma_{yz} = 1$ Дж/м^2, $\gamma_{GB} = 0,4$ Дж/м^2, $h = 5\cdot10^{-8}$м, $D_{GB} = 10^{-15}$ м^2/с.

Fig. 6. Time dependence of (a) – L_v, (b) – h and (c) – form parameter at $P^{external} = 0,69\cdot10^6$ Pa, $\Omega = 10^{-29}$, $L = 7\cdot10^{-8}$ м, $L_v = 5\cdot10^{-8}$ м, $T = 473$K, $D_\perp = 5\cdot10^{-12}$ м^2/s, $D_\parallel = 10^{-11}$ м^2/s, $\gamma_{zx} = \gamma_{xy} = \gamma_{yz} = 1$ J/м^2, $\gamma_{GB} = 0,4$ J/м^2, $h = 5\cdot10^{-8}$м, $D_{GB} = 10^{-15}$ м^2/s.

4. Висновки

Запропонована модель є лише першим кроком для опису кінетики з'єднання на його останній стадії. Наступними кроками будуть:

1. Врахування розподілу пор за розмірами. Коалесценція пор за рахунок дифузійного обміну шляхом дифузії вздовж контактного інтерфейсу.
2. Розробка моделі зі строгим розв'язком реального розподілу напруг навколо пор реалістичної (не прямокутної) форми.
3. Об'єднаний аналіз всіх трьох стадій з'єднання.

Подяки

Автори висловлюють подяку prof. King-Ning Tu за плідні обговорення.

Список використаної літератури:

1. Kim T. H. et al. Room temperature Cu–Cu direct bonding using surface activated bonding method / T. H. Kim et al. // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 2003. – Т. 21. – №. 2. – С. 449-453. – Режим доступу: https://doi.org/10.1116/1.1537716.
2. Tan C. S. et al. Three-dimensional wafer stacking using Cu–Cu bonding for simultaneous formation of electrical, mechanical, and hermetic bonds / C. S. Tan et al. // IEEE Transactions on Device and Materials Reliability. – 2012. – Т. 12. – №. 2. – С. 194-200. – Режим доступу: https://doi.org/10.1109/TDMR.2012.2188802.
3. Liu C. M. et al. Low-temperature direct copper-to-copper bonding enabled by creep on highly (111)-oriented Cu surfaces / C. M. Liu et al. // Scripta Materialia. – 2014. – Т. 78. – С. 65-68. – Режим доступу: https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.01.040.
4. Liu C. M. et al. Low-temperature direct copper-to-copper bonding enabled by creep on (111) surfaces of nanotwinned Cu / C. M. Liu et al. // Scientific reports. – 2015. – Т. 5. – С. 9734. – Режим доступу: https://doi.org/10.1038/srep09734.
5. Juang J. Y. et al. Copper-to-copper direct bonding on highly (111)-oriented nanotwinned copper in no-vacuum ambient / J. Y. Juang et al. // Scientific reports. – 2018. – Т. 8. – №. 1. – С. 13910. – Режим доступу: https://doi.org/10.1038/s41598-018-32280-x.
6. Geguzin Y. E. Sintering Physics / Y. E. Geguzin // Moscow: Nauka, 1984. – V. 312. – P. 61.
7. Rahaman M. N. Ceramic processing and sintering. New York: M // Dekker. – 2003. – Т. 567. – С. 573. – Режим доступу: ISBN 9780824709884 - CAT# DK2132

References:

1. Kim, T. H., Howlader, M. M. R., Itoh, T., & Suga, T. (2003). Room temperature Cu–Cu direct bonding using surface activated bonding method. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, *21*(2), 449-453. Retrieved from https://doi.org/10.1116/1.1537716.
2. Tan, C. S., Peng, L., Fan, J., Li, H., & Gao, S. (2012). Three-dimensional wafer stacking using Cu–Cu bonding for simultaneous formation of electrical, mechanical, and hermetic bonds. *IEEE Transactions on Device and Materials Reliability*, *12*(2), 194-200. Retrieved from https://doi.org/10.1109/TDMR.2012.2188802.
3. Liu, C. M., Lin, H. W., Chu, Y. C., Chen, C., Lyu, D. R., Chen, K. N., & Tu, K. N. (2014). Low-temperature direct copper-to-copper bonding enabled by creep on highly (111)-oriented Cu surfaces. *Scripta Materialia*, *78*, 65-68. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.01.040.
4. Liu, C. M., Lin, H. W., Huang, Y. S., Chu, Y. C., Chen, C., Lyu, D. R., Tu, K. N. (2015). Low-temperature direct copper-to-copper bonding enabled by creep on (111) surfaces of nanotwinned Cu. *Scientific reports*, *5*, 9734. Retrieved from https://doi.org/10.1038/srep09734.

5. Juang, J. Y., Lu, C. L., Chen, K. J., Chen, C. C. A., Hsu, P. N., Chen, C., & Tu, K. N. (2018). Copper-to-copper direct bonding on highly (111)-oriented nanotwinned copper in no-vacuum ambient. *Scientific reports*, *8(1)*, 13910. Retrieved from https://doi.org/10.1038/s41598-018-32280-x.
6. Geguzin, Y. E. (1984). Sintering Physics. Nauka, 312, 61-63.
7. Rahaman, M. N. (2003). Ceramic processing and sintering. *New York: M. Dekker*, 567, 573. Retrieved from ISBN 9780824709884 - CAT# DK2132

N. V. Storozhuk
Candidate of physical and mathematical sciences,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
nadushenka@ukr.net

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

ELEMENTARY MODEL OF DIRECT BONDING AT LOW TEMPERATURE

Summary. *The simplest model of the joining kinetics at the stage of isolated interface voids shrinking is developed. The model basic assumptions are described, also the kinetic equations in the mono-size approximation are derived.*

Three main stages of the process can be distinguished when two surfaces with a small roughness are in contact with each other (tens-of-nanometer-order irregularities) and fall under pressure:

1. At the first stage, several isolated contacts are formed. Their number and contact area increases with time due to the capillary pressure and external pressure effect.

2. At the next stage, the formation of a two-phase quasi-directional contact zone, consisting of two interpenetrating percolation clusters – a contact cluster and a pore cluster – can be expected.

3. At the third stage, one can expect the formation of almost complete contact aside from a certain number of isolated pores at the interface. These pores ripen and self-heal with time, mainly due to the capillary pressure effect.

The present article is devoted to a simple model of the third stage. The Gibbs-Thomson equations for capillary effect is reformulated for the case of rectangular voids. Chemical potentials for various facets of finite sizes are found. Difference of the surface diffusivities along different facets is taken into account. Balance of grain-boundary diffusion fluxes and surface diffusion fluxes are also taken into account. The proposed model is only the first step to describe the joining kinetics at its last stage.

Subsequent research will focus on:

1. Accounting for evolving pore size distribution. The ripening of interfacial pores proceeds due to vacancy exchange by diffusion via the contact interface.

2. Designing a model with a rigorous solution for the 'real' stress distribution (the real contact stress distribution) around realistic pore structures (irregular, non-rectangular shape)

3. Detailed and comprehensive three-stage compound analysis.

Keywords: voids, sintering processes, creep, kinetics, diffusion across the interface.

Одержано редакцією 12.05.2019
Прийнято до друку 19.06.2019

ORCID: 0000-0003-4396-0995
С. І. Дерев'янко
Аспірант кафедри фізики, ННІ ІНФОТЕХ,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,
derevianko.serhii@gmail.com

ORCID: 0000-0002-4680-1466
В. В. Морозович
Аспірант кафедри фізики, ННІ ІНФОТЕХ,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,
vladmorozovua@gmail.com

ORCID: 0000-0002-2843-0163
Т. А. Красовський
Зав. лабораторії,
Київський академічний університет НАН України, Київ, Україна,
krastaras@gmail.com

ORCID: 0000-0001-7015-1662
Ю. О. Ляшенко
Доктор фіз.-мат. наук, професор,
директор навчально-наукового інституту інформаційних та освітніх технологій,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,
urico@ukr.net

УДК 621.762:669.715.29
DOI: 10.31651/2076-5851-2019-1-60-68

PACS 66.30.-h:, 81.05.bx:, 68.35.fx, 64.70.kd, 82.40.ck, 66.30.Ny

ВПЛИВ ОБРОБКИ ПОВЕРХНІ ЗА ТЕХНОЛОГІЄЮ SMAT НА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОВЕРХНЕВИХ ШАРІВ МІДІ*

В роботі розроблено прилад для проведення високочастотної поверхневої механічної обробки тертям за технологією SMAT (surface mechanical attrition treatment). Описано розроблену схему приладу та приведено опис його основних компонентів: генератора високочастотних електричних коливань та ультразвукового механічного інструменту. Технологію механічної обробки SMAT застосовано для обробки поверхонь мідних підкладок з різними типами поверхні, як просто полірованої, так і з електролітично осадженим прошарком міді. Було проведено вимірювання мікротвердості поверхонь та встановлено її підвищення після поверхневої механічної обробки тертям за технологією SMAT. Мікротвердість електроосаджених прошарків міді після обробки за технологією SMAT перевищує мікротвердість відполірованих прокатних пластинок міді.

Ключові слова: наноструктуровані матеріали, інтенсивна пластична деформація, поверхнева механічна обробка тертям (SMAT), електролітично осаджені прошарки міді, мікротвердість.

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

1. Вступ

Наноструктуровані матеріали характеризуються специфічною структурою в порівнянні з полікристалічними матеріалами. Оскільки наноструктуровані матеріали створюються шляхом сильних деформацій, розміри зерен в таких матеріалах зменшуються в напрямку від об'єму кристала і до поверхні [1, 2]. Такі матеріали мають велику кількість приповерхневих дефектів, утворених внаслідок інтенсивної пластичної деформації. Існує ряд методів деформації матеріалів: механічна обробка тертям (MA), методи сильної пластичної деформації (SPD) [1, 2]. До групи з сильною пластичною деформацією відносяться: кручення під високим тиском, стиснення під прямим кутом (ECAP), поверхнева механічна обробка тертям (SMAT) [1, 2-6].

SMAT технологія заключається в обробці поверхні матеріалу рухомими стальними кульками, що прискорюються механічним генератором високочастотних коливань (близько 20 кГц). Така обробка призводить до зміни механічних властивостей приповерхневих прошарків матеріалів [1, 2, 7-9].

В роботах [10, 11] приведено опис використаної технології низькочастотної поверхневої обробки матеріалів. Досліджено режими електроосадження міді на мідні підложки: стаціонарний, реверсний імпульсний та стохастичний, обробка поверхонь за технологією SMAT. Проведено рентгеноструктурний аналіз цих поверхонь, що вказує на те що після обробки за технологією SMAT переважає структура з орієнтацією площин (111). Також досліджено вплив обробки поверхні мідних підкладок на дифузію та фазоутворення в системі Cu-Sn. Товщина утвореного прошарку інтерметалічної фази була значно меншою, ніж в зразках з полікристалічною недеформованою підкладкою. Це означає, що обробка за технологією SMAT сповільнює ріст Cu_3Sn фази. Структура та дефектність цієї фази впливає на час до відмови мікроелектронних пристроїв через утворення в ній пор, тріщин що призводить до руйнування контактного з'єднання.

Метою даної роботи є розробка установки високочастотної (20 кГц) поверхневої механічної обробки тертям за технологією SMAT та її застосування до обробки поверхонь: полірованих мідних пластинок, прошарків електроосадженої в стаціонарному режимі міді на мідні пластинки. Досліджено вплив високочастотної SMAT обробки на мікротвердість поверхневих прошарків.

2. Експериментальні методи отримання зразків

2.1 Опис обладнання

SMAT пристрій – прилад для обробки поверхонь кульками з нержавіючої сталі діаметром 0.2-1 мм, які призводять до інтенсивної пластичної деформації поверхні зразка [1] (Рис. 1). До складу установки для обробки за технологією SMAT входять ультразвукова коливальна система (УЗКС), джерело живлення (ультразвуковий генератор) та камера для обробки зразків (Рис. 3). УЗКС складається з п'єзоперетворювача, бустера та концентратора (сонотрода). У перетворювачі (активному елементі) коливальної системи відбувається перетворення енергії електричних коливань в енергію пружних механічних коливань ультразвукової частоти (близько 20 кГц). Бустер та концентратор є пасивним елементом, які здійснюють трансформацію пружних швидкостей, з можливістю підсилення, або ослаблення амплітуди механічних коливань перетворювача і забезпечують узгодження з технологічним навантаженням. Сонотрод створює ультразвукове поле в оброблюваному об'єкті або безпосередньо впливає на нього та має розраховані геометричні розміри під певну резонансну частоту та амплітуду ультразвукової обробки. Його механічні коливання з ультразвуковою частотою передаються металевим кулькам і призводять до їх руху. Таким чином, велика кількість кульок обробляють поверхню матеріалу (в нашому випадку, мідних пластинок) ударяючись в поверхню зразка під різними кутами

[1, 11]. Сонотрод виготовлений з титану, щоб мати низькі втрати при вібраціях та високу міцність.

Цифровий ультразвуковий генератор має функції: регулювання амплітуди коливань від 10 до 100 % та установки таймера роботи приладу. Після ввімкнення генератор, в автоматичному режимі, налаштовується на резонансну частоту УЗКС та підтримує її в робочому режимі (Рис. 2б). Напруга живлення генератора 220 В, а вихідна потужність до 2000 Вт [12]. Загальний вигляд генератора та елементів його керування показано на Рис. 2а:

ON/OFF – перемикач, що відповідає за увімкнення та вимкнення приладу;

1) індикатор вихідної потужності та перевантажень;
2) кнопки панелі для управління генератором;
3) дисплей: А49 – амплітуда коливань у % (від 1 до 100), в даному випадку 49; 99.50 – покази таймера в хвилинах;
4) індикатор роботи генератора при ввімкненні УЗ коливань;

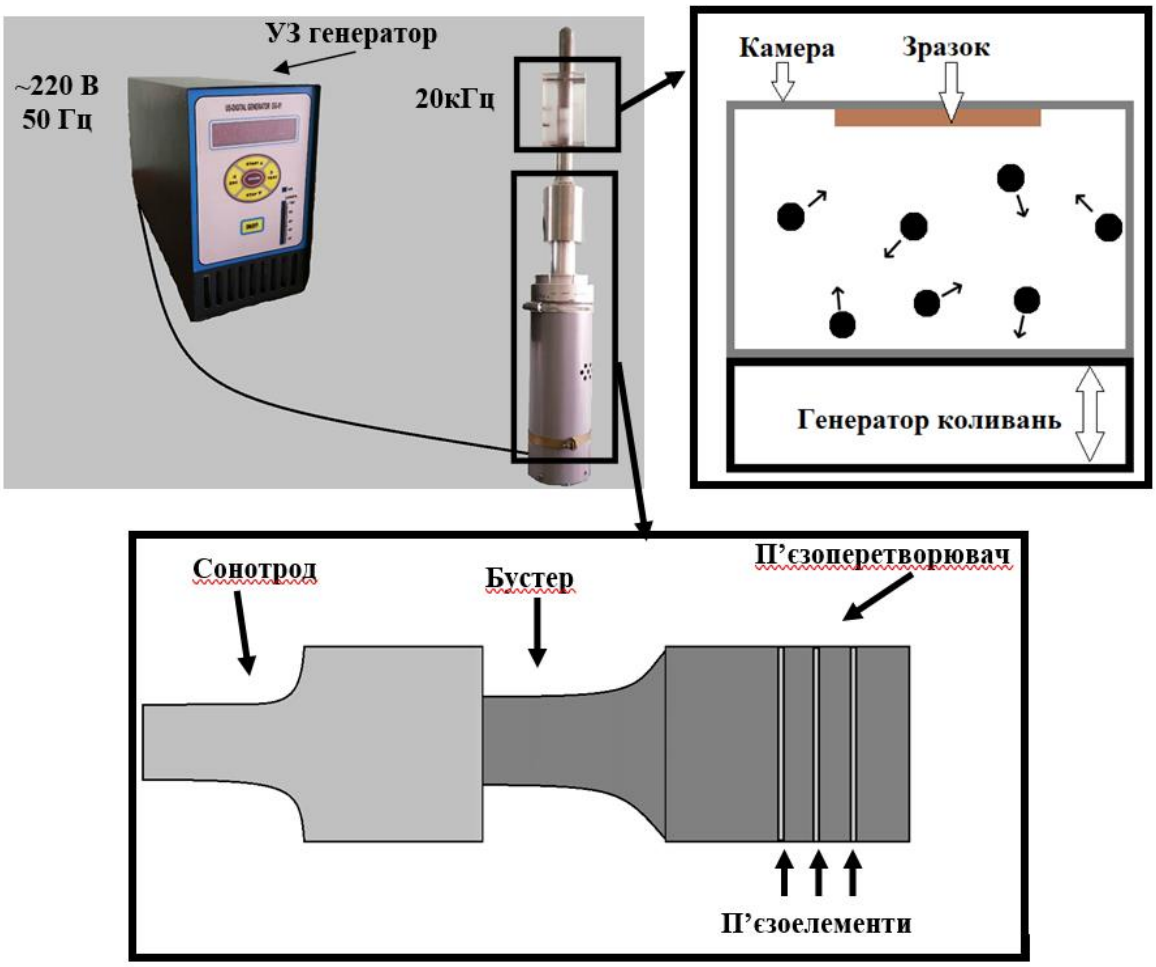


Рис. 1. Схематичне зображення SMAT пристрою.
Fig. 1. Schematic image of SMAT device.

а) б)

Рис. 2. Ультразвуковий генератор: а) панель управління; б) відображення частоти резонансу.
Fig. 2. Ultrasonic generator: a) control panel; b) displaying the resonant frequency.

Другим компонентом приладу для обробки за технологією SMAT є УЗКС (Рис. 3). Для обробки зразків до сонотрода (1) прикріплена робоча камера (2) з тримачем зразків (3) та регулятором висоти (4) (Рис. 3):

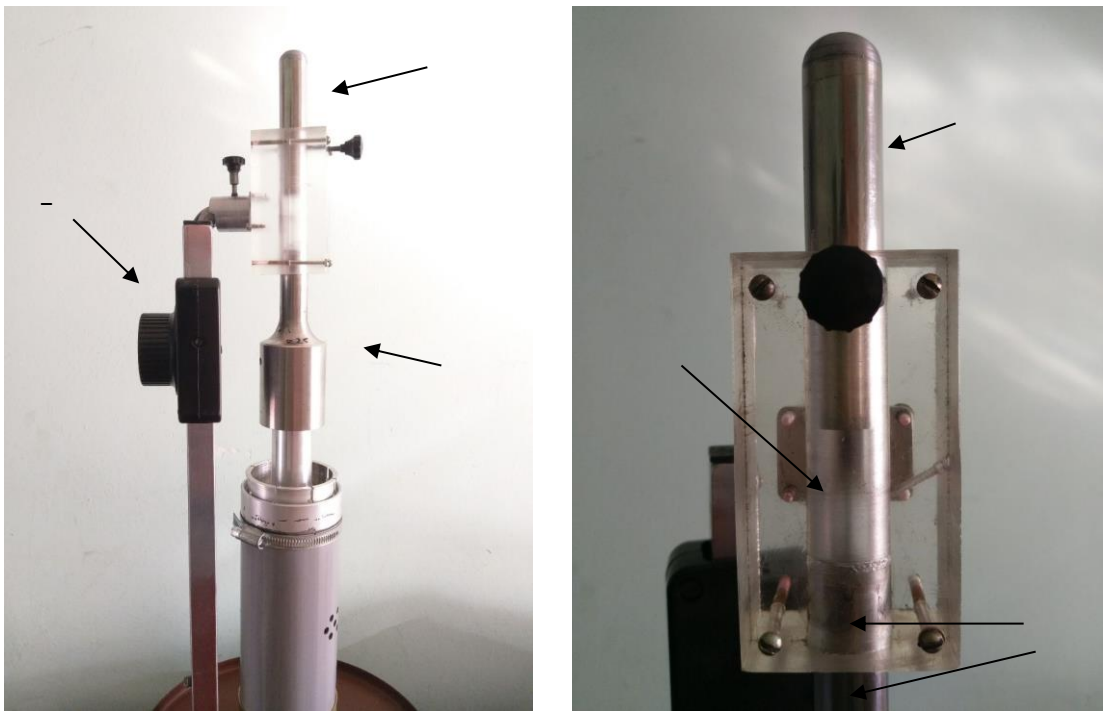


Рис. 3. УЗКС.
Fig. 3. Ultrasonic oscillation system.

2.2 Підготовка та виготовлення зразків

Для обробки було підготовлено мідні пластини розмірами 7*10 мм. Всі мідні підкладки було відшліфовано та відполіровано, та виготовлено 4 зразки в режимах, приведених в Таблиці 1.

Таблиця 1

Характеристики виготовлених зразків

Table 1

Characteristics of the manufactured samples

Назва	Режим обробки	Параметри SMAT обробки	Параметри електролітичного осадження
Зразок 1	–	відсутня	
Зразок 2	Високочастотна обробка за технологією SMAT	5 хв, частота 20 кГц, діаметр кульок 0.8 мм, к-сть кульок 10 шт.	
Зразок 3	Електролітичне осадження в стаціонарному режимі	відсутня	U=0,36 В; j= 0.0167 А/см^2
Зразок 4	Електролітичне осадження в стаціонарному режимі, високочастотна обробка за технологією SMAT	5 хв, частота 20 кГц, діаметр кульок 0.8 мм, к-сть кульок 10 шт.	U=0,36 В; j=0.0167 А/см^2

Для виготовлення двох зразків було застосоване електролітичне осадження міді на мідні пластинки. Електроліт мав наступний склад: 0,36M*$CuSO_4$*H_2O +1,22M*H_2SO_4. Катодом була мідна пластина, а на аноді був закріплений зразок. Осадження проводилось за температури 20°C. Процедура електролітичного осадження відбувалась в кілька кроків (Табл. 2):

Таблиця 2

Послідовність дій при електролітичному осадженні міді

Table 2

The sequence of actions in the electrolytic deposition of copper

№	Режим обробки	Параметри
1	Електролітичне травлення мідної поверхні	10 хв., U=0,66 В; j=0.025 А/см^2
2	Електролітичне осадження міді на пластинку	10 хв., U=0,66 В; j=0.025 А/см^2
3	Електролітичне осадження в стаціонарному режимі	Фіксація заряду що пройшов через пластинку q=86 Кл; U=0,37 В; j=0.0167 А/см^2

3. Результати і обговорення

В зразках 1-4 було проведено вимірювання мікротвердості за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3 (Рис. 3). Маса тягарця, що тисне на індентор бралася рівною *P*=186.7 грамів. Мікротвердість *H* розраховувалась за формулою:

$$H = \frac{1854 \times P}{c^2}, \quad (1)$$

де *c* – діагональ відбитку індентора на досліджуваному зразку в мікронах.

В Зразках 1 і 3, на відміну від Зразків 2 і 4, обробка поверхні за технологією SMAT не проводилась. Встановлено, що мікротвердість Зразка 2 після високочастотної обробки за технологією SMAT вище ніж у Зразка 1 з полікристалічною структурою. Зразок 3 має найнижчу мікротвердість, що можна пояснити наявністю електролітично осадженого прошарку, який має велику кількість різних дефектів. Найвищу мікротвердість має Зразок 4, який після електролітичного осадження був оброблений за технологією SMAT (див. Рис. 4).

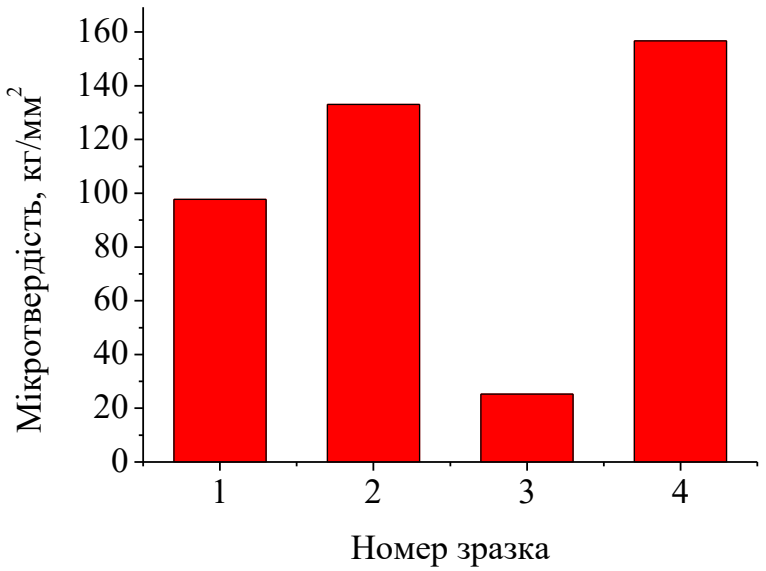


Рис. 4. Мікротвердість зразків 1-4.
Fig. 4. Microhardness of the samples 1-4.

4. Висновки

Високочастотна обробка поверхні за технологією SMAT збільшує мікротвердість поверхні мідних підкладок різних типів, як полірованих так і з електролітично осадженим на мідну пластину прошарком міді. Дослідження показали, що Зразок 4, який містить електролітично осаджений прошарок міді, має понижену мікротвердість із-за дефектності поверхні. Після проведення обробки за технологією SMAT виявилось, що у Зразка 4 мікротвердість стає вищою ніж у Зразка 1, що має полікристалічну структуру та був лише відполірований.

В майбутньому планується дослідження дифузійної взаємодії та фазоутворення в системі Cu-Sn, де поверхня мідної пластини буде деформована за технологією SMAT.

Список використаної літератури:

1. Chan H. Development of surface mechanical attrition treatment (SMAT) and electrodeposition process for generating nanostructured materials and study of their tensile properties / H. Chan // The Hong Kong Polytechnic University, – 2010. – p. 190. – Режим доступу: http://ira.lib.polyu.edu.hk/bitstream/10397/3185/2/b23744820_ir.pdf
2. Glaiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure / H. Glaiter // Acta Materialia, – 2000. – Vol. 48. – P. 1-29. – Режим доступу: https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00285-2
3. Мазилкин А. А. Структурные изменения в алюминиевых сплавах при интенсивной пластической деформации / А. А. Мазилкин, Б. Б. Страумал, С. Г. Протасова //

ФТТ, – 2007. – Т. 49. – С. 824-829. – Режим доступу: http://www.issp.ac.ru/libm/papers/184.pdf

4. Lu K. Surface nanocrystallization (SNC) of metallic materials-presentation of the concept behind a new approach / K. Lu, J. J. Lu // Mater. Sci. Technol, – 1999. – Vol. 15, № 3. – P. 193-197. – Режим доступу: http://www.jmst.org/CN/Y1999/V15/I03/193#1
5. Lu K. Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition treatment / K. Lu, J. Lu // Materials Science and Engineering: A, – 2004. – Vol. 375-377. – P. 38-45. – Режим доступу: https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.261
6. Zhang Y. S. Friction and wear behaviors of nanocrystalline surface layer of pure copper / Y. S. Zhang, Z. Han, K. Wang, K. Lu // Wear, – 2006. – Vol. 260 – P. 942-948. – Режим доступу: https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.06.010
7. Dai K. Comparison between shot peening and surface nanocrystallization / K. Dai, L. Shaw // Materials Science and Engineering A 463. – 2007. – С. 46-53. – Режим доступу: https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.07.159
8. Cao Sh. C. Predicting surface deformation during mechanical attrition of metallic alloys // Sh. C. Cao, X. Zhang, J. Lu, Y. Wang, S.-Q. Shi, R. Ritchie // Computational Materials. – 2019. 5, 36. – p. 1-15. – Режим доступу: https://doi.org/10.1038/s41524-019-0171-6
9. Zhang X. Ch. A computational study of plastic deformation in AISI 304 induced by surface mechanical attrition treatment / X. Ch. Zhang, J. Lu, S.-Q. Shi // Mechanics of Advanced Materials and Structure, – 2011. 18. – p. 572-577. – Режим доступу: https://doi.org/10.1080/15376494.2011.621828
10. Дерев'янко С. І. Дослідження впливу поверхневої механічної обробки тертям за технологією SMAT на властивості електроосаджених прошарків міді / С. І. Дерев'янко, В. М. Тютенко, Я. Д. Король, Ю. О. Ляшенко // Вісник Черкаського університету. Серія «Фізико-математичні науки». – 2016. №1. – С. 44-45. – Режим доступу: http://irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe?C21COM=2&I21DBN=UJRN&P21DBN=UJRN&IMAGE_FILE_DOWNLOAD=1&Image_file_name=PDF/VchuFM_2016_1_8.pdf
11. Тютенко В. М. Вплив SMAT обробки на структуру електроосаджених в стаціонарному, реверсному та стохастичному режимах прошарків міді / В. М. Тютенко, В. В. Морозович, В. А. Дідук, С. О. Колінько, Ю. О. Ляшенко // Вісник Черкаського університету. Серія «Фізико-математичні науки». – 2017. №1. – С. 63-78. – Режим доступу: http://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/2334/2406
12. Приходько В. І. Створення ультразвукового обладнання для зміцнення та релаксаційної обробки зварних конструкцій у вагонобудуванні. / В. І. Приходько, М. В. Високолян, В. В. Волочай, Г. І. Прокопенко, Б. М. Мордюк, В. Т. Черепін, Т. А. Красовський, Т. В. Попова // Наука та інновації. – 2014. Т. 10, № 1. – С. 5-17. – Режим доступу: https://doi.org/10.15407/scin10.01.005

References:

1. Chan H. (2010). Development of SMAT and electrodeposition process for generating nanostructured materials and study of their tensile properties. *The Hong Kong Polytechnic University*, 21, 190. Retrieved from http://ira.lib.polyu.edu.hk/bitstream/10397/3185/2/b23744820_ir.pdf
2. Glaiter H. (2000). Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *Acta Materialia*, 48, 1-29. Retrieved from https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00285-2
3. Mazilkin A. A., Straumal B. B., Protasova S. G. (2007). Structural changes in aluminum alloys with intensive plastic deformation. *FTT (FTT)*, 49(5), 824-829. Retrieved from http://www.issp.ac.ru/libm/papers/184.pdf

4. Lu K., Lu J. (1999). Surface nanocrystallization (SNC) of metallic materials-presentation of the concept behind a new approach. *J Mater Sci Technol*, 15, 193. Retrieved from http://www.jmst.org/CN/Y1999/V15/I03/193#1
5. Lu K., Lu J. (2004). Nanostructured surface layer on metallic materials induced by surface mechanical attrition treatment. *Materials Science and Engineering: A*, 375-377, 38-45. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.261
6. Zhang Y. S., Han Z., Wang K., Lu K. (2006). Friction and wear behaviors of nanocrystalline surface layer of pure copper. *Wear*, 260, 942-948. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.wear.2005.06.010
7. Dai K., Shaw L. (2007). Comparison between shot peening and surface nanocrystallization. *Materials Science and Engineering A* 463, 46-53. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.07.159
8. Cao Sh. C., Zhang X., Lu J., Wang Y., Shi S.-Q., Ritchie R. (2019). Predicting surface deformation during mechanical attrition of metallic alloys, *Computational Materials*, 5, 36, 1-15. Retrieved from https://doi.org/10.1038/s41524-019-0171-6
9. Zhang X. Ch., Lu J., Shi S.-Q. (2011). A computational study of plastic deformation in AISI 304 induced by surface mechanical attrition treatment, *Mechanics of Advanced Materials and Structure*, 18, 572-577. Retrieved from https://doi.org/10.1080/15376494.2011.621828
10. Derev'yanko S. I., Tiutenko V. M., Korol Ya. D., Lyashenko Yi. O. (2016). Investigation of the influence of surface mechanical treatment of friction on the technology of SMAT on the properties of electrically deposited layers of copper. *Visnyk Cherkaskoho Universytetu. Seriia «Fizyko-Matematychni Nauky» (Bulletin of Cherkasy University. Series "Physics and Mathematics")*, 1, 44-45. Retrieved from http://irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe?C21COM=2&I21DBN=UJRN&P21DBN=UJRN&IMAGE_FILE_DOWNLOAD=1&Image_file_name=PDF/VchuFM_2016_1_8.pdf
11. Tiutenko V. M., Morozovych V. V., Diduk V. A., Kolinko S. O., Lyashenko Yi. O. (2017). The influence of SMAT processing on microstructure of copper films electroplated in steady-state, reversed impulse and stochastic regimes. *Visnyk Cherkaskoho Universytetu. Seriia «Fizyko-Matematychni Nauky» (Bulletin of Cherkasy University. Series "Physics and Mathematics")*, 1, 63-78. Retrieved from http://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/2334/2406
12. Prykhodko V. I., Vysokolyan M. V., Volochai V. V., Prokopenko G. I., Mordyuk B. N., Cherepin V. T., Krasovskiy T. A., Popova T. V. (2014). Creation of ultrasonic equipment for strengthening and relaxation treatment of the welded constructions in carriage building, *Science and innovation*, 10, 1, 5-17. Retrieved from https://doi.org/10.15407/scin10.01.005

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

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

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 Eduational Technologies
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine,
urico@ukr.net

THE EFFECT OF SURFACE TREATMENT ON HIGH-FREQUENCY SMAT TECHNOLOGY ON THE MECHANICAL PROPERTIES OF SURFACE COPPER

Summary. *Nanostructured materials are characterized by a specific structure compared to polycrystalline materials. Nanostructured materials are created in way of strong deformations. SMAT (surface mechanical attrition treatment) technology consists in the treatment of the surface of a material with steel balls accelerated by a generator of high-frequency oscillations (about 20 kHz). This changes the mechanical properties of the materials. The size of graines in such materials decreases in the direction from the volume of the crystal to the surface. As a result of SMAT processing, graines become nanosized near the surface of the samples. Such materials have a large number of subsurface defects formed as a result of intense plastic deformation, which determines their thermodynamic and diffusion characteristics.*

The purpose of this work is to develop the device of high-frequency (20 kHz) surface machining by attrition using SMAT technology and its application to the treatment of surfaces, both polished copper plates and electrodeposited in a stationary mode to copper plates with copper layers.

In this work, the device is developed and the technology of high-frequency mechanical surface treatment of SMAT is described. The design features and technical characteristics of the experimental plant are presented. In the work, the surfaces of copper substrates were processed by different methods: grinding and polishing of copper polycrystalline plates, electrolytic deposition of copper surface layers on these plates, processing of prototypes by SMAT technology. The microhardness was measured in the surface layers of the linings made using different technologies and their comparative characteristics were performed.

It is established that high-frequency surface treatment of plates by SMAT technology increases the microhardness of the surface of copper plates of different types, both polished and with electrolytically deposited copper. The results of the research showed that the sample, which was subjected to electrolytic deposition of copper, has a high defectiveness of the surface and reduced microhardness. After processing such a sample using SMAT technology, it is obtained a hardness higher than the reference polycrystalline copper sample.

Keywords: nanostructured materials, intensive plastic deformation, surface mechanical attrition treatment (SMAT), electrolytically deposited copper layers, microhardness.

Одержано редакцією 13.08.2019
Прийнято до друку 16.09.2019

МАТЕМАТИЧНА ТА ОБЧИСЛЮВАЛЬНА ФІЗИКА

ORCID: 0000-0001-5208-1162
В. С. Баранюкова
Аспірант відділу «Прикладна механіка» ,
Інститут прикладної математики і механіки НАН України,
irina63m28@gmail.com

ORCID: 0000-0002-3928-3410
В. Ф. Щербак
Доктор фіз.-мат. наук, с.н.с., заст. директора з наукової роботи,
Інститут прикладної математики і механіки НАН України,
scherbakvf@ukr.net

УДК 62-50:519.7
DOI: 10.31651/2076-5851-2019-1-69-79
PACS 05.45.Xt; 11.10.Jj; 87.85.G; 87.85.Tu; 43.40.Ga; 43.58.Wc; 87.10.Ed

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ДИССИПАЦИИ ОСЦИЛЛЯТОРОВ ВАН ДЕР ПОЛЯ

Рассмотрена задача идентификации параметров математической модели, описывающей колебания нескольких взаимосвязанных осцилляторов ван дер Поля. Такие системы возникают при моделировании многих нелинейных физических, биологических и прочих циклических процессов, имеющих сложный характер. Искомые параметры определяют нелинейные составляющие математической модели и характеризуют диссипацию, знак которой зависит от величин отклонений от положения равновесия рассматриваемой системы. Предполагается, что в процессе колебаний производятся соответствующие онлайн измерения состояния, т.е. фазовый вектор является известной функцией времени. Для построения идентификатора неизвестных параметров использован метод синтеза инвариантных соотношений, разработанный для решения обратных задач в теории управления. Метод позволяет формировать конечные соотношения, определяющие искомые неизвестные как функции от известных величин.

Ключевые слова: нелинейные колебания**,** осцилляторы ван дер Поля, идентификация параметров, инвариантные соотношения, асимптотические оценки.

1. Введение

Во многих приложениях физики, биологии и других наук в качестве приближенной модели сложных нелинейных процессов используется подход, основанный на концепции модельных уравнений. В основе такой концепции лежит положение о том, что небольшое число характерных типов движений (паттернов), свойственных простым математическим моделям и/или их комбинациям, дает ключ к пониманию и исследованию многих сложных явлений. При этом априори предполагается, что все физическое многообразие динамических взаимосвязей в исследуемой системе может быть представлено в форме достаточно простых модельных уравнений. Такие базовые модели в отдельности хорошо изучены, их параметры имеют физическую интерпретацию, что способствует качественному исследованию на этой основе сложных систем различной физической природы [1].

В частности, известно, что колебательное движение различных систем, имеющих устойчивый предельный цикл, может быть промоделировано системой, состоящей из одного или нескольких связанных между собой осцилляторов ван дер Поля [2], [3]. Системы такого рода достаточно широко представлены, например, при исследовании и моделировании биологических функций организма, таких как сердечная деятельность, дыхание, локомоторная активность и др. В связи с появлением устройств, отслеживающих и регулирующих состояние и параметры паттернов живых организмов, задачи определения в реальном масштабе времени характеристик таких систем по результатам измерения выходных сигналов являются актуальными [4], [5].

Одна из таких задач, а именно задача идентификации некоторых параметров нелинейной колебательной системы, рассмотрена в данной статье. Предлагается способ получения асимптотических оценок параметров, определяющих нелинейный характер колебаний системы связанных между собой осцилляторов ван дер Поля по информации об их движении. Вначале соответствующая задача идентификации решена для одного осциллятора ван дер Поля, далее, полученные результаты распространены на систему связанных между собой осцилляторов.

Искомый в данной работе параметр λ характеризует нелинейное слагаемое в уравнении ван дер Поля. Физически этот параметр определяет пороговое значение для величины отклонения, при достижении которого демпфирование в системе меняет знак. Для его нахождения используется разработанный в аналитической механике метод инвариантных соотношений [6], модификация которого в задачах управления позволяет синтезировать дополнительные связи между известными и неизвестными величинами динамической системы, возникающие при наблюдаемом движении [7], [8]. Метод не предполагает линеаризации исходной системы и является существенно нелинейным. В результате в работе построен идентификатор для системы осцилляторов, который обеспечивает асимптотическое оценивание неизвестных параметров. Проведенное численное моделирование подтверждает работоспособность предложенной схемы решения задачи идентификации.

2. Задача определения характеристик осциллятора ван дер Поля

Рассмотрим уравнение ван дер Поля [9], описывающее процесс релаксационных колебаний, которое запишем в форме [2]

$$\ddot{x} = (\lambda - x^2)\dot{x} - \omega^2 x \tag{1}$$

Здесь x – отклонение точки от положения равновесия, λ— параметр, который определяет характер переменного демпфирования, $\lambda > 0$. Отсутствие нелинейного слагаемого в (1) соответствует гармоническим колебаниям осциллятора без трения с собственной частотой ω. Одной из задач, возникающих при изучении и моделировании физических, биологических и прочих процессов с помощью осцилляторных систем, является задача определения параметра λ в предположении, что значения фазового вектора $x(t), \dot{x}(t)$ измеряются в процессе функционирования объекта, т.е. являються известными функциями времени.

Обозначив $x_1 = x$, $x_2 = dx/dt$, перепишем (1) в виде системы

$$\begin{cases} \dot{x}_1 = x_2, \\ \dot{x}_2 = (\lambda - x_1^2)x_2 - \omega^2 x_1, \\ y_1 = x_1, y_2 = x_2. \end{cases} \tag{2}$$

Рассмотрим задачу нахождения параметра λ как задачу идентификации системы (2) по известной информации о движении. Такой информацией является выход – функция $y(t)=(x_1(t),x_2(t))$, а также те величины, которые могут быть получены с использованием только лишь значений выхода. В частности, далее известным будем считать любое решение задачи Коши для системы дифференциальных уравнений

$$\dot{\xi}=U(\xi,x_1(t),x_2(t)),\ \ \xi(0)=\xi_0\in R^p,\ \ p\geq 1, \tag{3}$$

в которой функции $U(\xi,x_1(t),x_2(t))$ зависит от известных величин и удовлетворяют достаточным условиям теорем существования и единственности решений для $t\in[0,\infty)$.

Для решения исходной задачи идентификации используем метод синтеза инвариантных соотношений, который позволяет получать в процессе функционирования системы асимптотические оценки неизвестных [7], [8].

Задача 1. Найти асимптотически точные оценки параметра λ системы (2) по известным значениям выхода $y(t)=(x_1(t),x_2(t))$.

Замечание. Достаточным условием локальной идентифицируемости системы (2) является условие на ранги якобиевых матриц [10]

$$rank\,\frac{\partial(y,\dot{y})}{\partial(x_1,x_2,\lambda)}=1+rank\,\frac{\partial(y,\dot{y})}{\partial(x_1,x_2)},$$

где производная от выхода y взята в силу системы (2):

$$(y,\dot{y})=(x_1,x_2,x_2,(\lambda-x_1^2)x_2-\omega^2x_1).$$

Для рассматриваемой системы имеем, что при любых x_1,x_2 $rank\,\frac{\partial(y,\dot{y})}{\partial(x_1,x_2)}=2$, а $rank\,\frac{\partial(y,\dot{y})}{\partial(x_1,x_2,\lambda)}=3$ только лишь при $x_2(t)\neq 0$. Таким образом, достаточные условия идентифицируемости не выполнены для моментов времени, при которых $x_2(t)=0$.

Используемый далее подход предполагает получение асимптотических оценок неизвестных. В связи с тем, что условия идентифицируемости нарушаются на дискретном множестве моментов времени, предлагаемый ниже алгоритм оценивания будет использован для последовательного улучшения оценок неизвестных на интервалах знакопостоянства компоненты выхода $x_2(t)$.

3. Синтез дополнительного уравнения для определения λ

Для решения задачи идентификации используем метод синтеза инвариантных соотношений, позволяющий получать в процессе функционирования системы асимптотические оценки неизвестных. Суть данного подхода состоит в динамическом расширении исходной системы дифференциальных уравнений (2) дополнительным уравнением (3), где p равно 1 – числу неизвестных в задаче 1: а именно неизвестной постоянной λ. При этом правые части $U(\xi,x_1,x_2)$ подбираются таким образом, чтобы полученная расширенная система дифференциальных уравнений (2), (3) допускала инвариантное соотношение

$$F(x_1,x_2,\xi,\lambda)=0 \tag{4}$$

со следующими свойствами:

1) Соотношение (4) формирует дополнительное уравнение для неизвестной λ,

т.е. $\dfrac{\partial F}{\partial \lambda} \neq 0$;

2) Соответствующее (4) инвариантное многообразие $M = \left\{(x_1, x_2, \xi, \lambda) \subseteq R^4 : F(x_1, x_2, \xi, \lambda)\right\} = 0$ обладает свойством глобального притяжения для любых решений расширенной системы (2),(3). Иными словами, на любых решениях

$$\lim_{t\to\infty} F(x_1(t), x_2(t), \xi(t), \lambda) = 0 .$$

Таким образом, основная идея такого подхода состоит в получении дополнительного уравнения вида (4) для неизвестного в задаче 1.

4. Существование инвариантного соотношения

Покажем, что для рассматриваемой задачи соотношения вида (4) существуют.

Чтобы свойство 1) было выполнено во всей рассматриваемой области будем искать их в виде

$$F(x_1, x_2, \xi, \lambda) = \lambda - \xi - \Phi(x_1, x_2) = 0, \tag{5}$$

где переменные $\xi(t)$ являются решениями вспомогательного дифференциального уравнения (3). На функции $\Phi(x_1, x_2), U(\xi, x_1, x_2)$ пока не накладываем никаких ограничений, кроме требования непрерывной дифференцируемости по своим аргументам. Если эти функции выбраны так, что соотношения (5) инвариантны на рассматриваемом решении, то тогда неизвестный параметр λ может быть найден непосредственно из равенства (5),

$$\lambda = \xi + \Phi(x_1, x_2) .$$

Утверждение 1. Для любой дифференцируемой по своим аргументам функции $\Phi(x_1, x_2)$ можно подобрать правую часть $U(\xi, x_1, x_2)$ в дифференциальном уравнении (3) так, что равенство (5) выполняется тождественно на некоторых решениях расширенной системы дифференциальных уравнений (2), (3).

Доказательство. Введем переменные ε, которые характеризуют невязку в формуле (5) на решениях системы (2), (3).

$$\lambda - \xi(t) - \Phi(x_1(t), x_2(t)) = \varepsilon(t) \tag{6}$$

Дифференцируя (6) в силу системы (2), (3), получаем дифференциальное уравнение для отклонения ε

$$\dot{\varepsilon} = \dot{\lambda} - \dot{\xi} - \frac{\partial \Phi}{\partial x_1}\dot{x}_1 - \frac{\partial \Phi}{\partial x_2}\dot{x}_2 = -\frac{\partial \Phi}{\partial x_1}x_2 - \frac{\partial \Phi}{\partial x_2}[(\varepsilon + \xi + \Phi - x_1^2)x_2 - \omega^2 x_1] - U . \tag{7}$$

Чтобы равенства (5) выполнялись тождественно на некоторых решениях системы дифференциальных уравнений (2), (3), достаточно показать, что система дифференциальных уравнений (7) допускает тривиальное решение $\varepsilon(t) \equiv 0$. Для этого фиксируем вид правых частей (3), а именно: для любых Φ положим

$$\dot{\xi} = U = -\frac{\partial \Phi}{\partial x_1}x_2 - \frac{\partial \Phi}{\partial x_2}\left[(\xi + \Phi - x_1^2)x_2 - \omega^2 x_1\right] \tag{8}$$

В результате дифференциальное уравнение для отклонения $\boldsymbol{\varepsilon}$ становится однородным

$$\dot{\varepsilon} = -\frac{\partial \Phi}{\partial x_2}x_2\varepsilon , \tag{9}$$

а значит допускает тривиальное решение $\varepsilon(t) \equiv 0$. Утверждение доказано.

Таким образом, можно утверждать, что для любой дифференцируемой функции $\Phi(x_1, x_2)$ начальное значения $\varepsilon(0)$ в задаче Коши для дифференциального уравнения (7) может быть выбрано таким образом, что в момент $t = 0$ формулы (5) становятся верными равенствами. В частности, это означает, что начальные значения для отклонений $\varepsilon(0)$ равны нулю. В этом случае равенство (5) на траектории расширенной системы (2), (3) выполняется тождественно, образуя, тем самым, дополнительное конечное соотношение, в котором единственным неизвестным остается величина λ

В общем случае осуществить такой выбор $\varepsilon(0)$ не удается, поскольку для этого необходимо знать величину λ, которая, собственно, и является искомым неизвестным. В то же время можно попытаться использовать формулу (5) для получения асимптотической оценки параметра λ на достаточно широком множестве решений расширенной системы (2), (3). Для этого, в частности, требуется из множества возможных функций $\Phi(x_1, x_2)$ выбрать такие, для которых тривиальное решение системы (9) при наблюдаемом выходе $y(t) = (x_1(t), x_2(t))$ обладало бы свойством глобальной асимптотической устойчивости.

5. Стабилизация отклонений

Рассмотрим задачу подбора функции $\Phi(x_1, x_2)$, остающейся пока свободной, с целью стабилизации решений системы (9).

Общее решение (9) имеет вид:

$$\varepsilon(t) = \varepsilon(0)\exp\left\{-\int_0^t \frac{\partial\Phi}{\partial x_2}(x_1(\tau), x_2(\tau)\cdot x_2(\tau)d\tau)\right\}.$$

Следовательно, достаточным условием, обеспечивающим асимптотическое стремление отклонения $\varepsilon(t)$ к нулю, является условие

$$\lim_{t\to\infty}\int_0^t \frac{\partial\Phi}{\partial x_2}(x_1(\tau), x_2(\tau))\cdot x_2(\tau)d\tau = \infty. \tag{10}$$

Очевидно, что существует класс функций $\Phi(x_1, x_2)$ и такие решения $x_1(t), x_2(t)$ системы (2), для которых интеграл в формуле (10) является расходящимся при $t \to \infty$. Пусть, например, $\Phi(x_1, x_2) = \frac{x_2^2}{2}$, тогда условие (10) принимает вид

$$\lim_{t\to\infty}\int_0^t x_2^2(\tau)d\tau = \infty. \tag{11}$$

В случае, если наблюдаемое решение системы (2) не является тривиальным, то условие (11) будем считать выполненным. Действительно, проведенные выше построения никак не влияют на характер движения исходной системы, которая совершает циклические незатухающие колебания. При этом $x_2(t) = 0$ только лишь на дискретном множестве моментов времени, мера которого равна нулю. Естественно полагать, что на каждом из бесконечного числа циклов колебаний существует конечный интервал времени длины Δ, на котором непрерывная функция $|x_2(t)| \geq \alpha > 0$ Отсюда и следует расходимость интеграла в формуле (11).

6. Семейство идентификаторов параметра λ

Из приведенных выше выкладок следует, что для системы (2) построен идентификатор, заданный конечным соотношением (6) и дифференциальным уравнением (8). При достаточно слабых ограничениях на наблюдаемое решение исходной системы (2) идентификатор обеспечивает получение асимптотической оценки параметра λ. В частности, для функции $\Phi(x_1, x_2) = \frac{x_2^2}{2}$ имеет место

Утверждение 2. Для любого нетривиального решения $x_1(t), x_2(t)$ системы (2) и любого начального значения $\xi(0)$ в задаче Коши для вспомогательного дифференциального уравнения

$$\dot{\xi} = -x_2\left[(\xi + \frac{x_2^2}{2} - x_1)x_2 - \omega^2 x_1\right], \xi(0) \in R \tag{12}$$

формула

$$\lambda = \xi(t) + \frac{x_2^2(t)}{2} \tag{13}$$

доставляет асимптотическую оценку параметра λ.

Замечание. Поскольку достаточным условием выбора функции $\Phi(x_1, x_2)$ является условие (10), то существует широкое семейство функций, удовлетворяющих этому условию, а, следовательно, и семейство соответствующих им идентификаторов, решающих задачу 1.

7. Система автоколебательных осцилляторов

Рассмотрим динамическую систему, образуемою цепочкой из трех неидентичных осцилляторов ван дер Поля, связанных между собой посредством упругих и диссипативных связей [2]

$$\begin{cases} \dot{x}_1 = x_2, \dot{x}_2 = (\lambda_1 - x_1^2)x_2 - \omega_1^2 x_1 + F_1 \\ \dot{x}_3 = x_4, \dot{x}_4 = (\lambda_2 - x_3^2)x_4 - \omega_2^2 x_4 + F_2 \\ \dot{x}_5 = x_6, \dot{x}_6 = (\lambda_3 - x_5^2)x_6 - \omega_3^2 x_5 + F_3 \end{cases} \tag{14}$$

где переменные x_1, x_3, x_5 характеризуют отклонения осцилляторов от начала координат, а переменные x_2, x_4, x_6 – скорости этих отклонений, соответственно; $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ – искомые параметры, отвечающие за нелинейный характер колебаний рассматриваемой механической системы; $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ определяет частотные характеристики автономных осцилляторов. Влияние связей на динамику системы учтено с помощью функций

$$\begin{cases} F_1 = \nu(x_1 - x_3) + \mu(x_2 - x_4) \\ F_2 = \nu(x_3 - x_1) + \nu(x_3 - x_5) + \mu(x_4 - x_2) + \mu(x_4 - x_6) \\ F_3 = \nu(x_5 - x_3) + \mu(x_6 - x_4) \end{cases} \tag{15}$$

где ν – коэффициент жесткости, μ – коэффициент диссипативной связи.

Система (14) характеризуется большим числом параметров и может демонстрировать сложную и разнообразную картину колебательных режимов. Поскольку в значительной степени ее поведение зависит от величин и соотношений

параметров $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ между собой, то задача их определения в реальном времени по данным измерений фазового вектора $x(t) = (x_1(t), x_2(t), x_3(t), x_4(t), x_5(t), x_6(t))$ может представлять интерес при моделировании сложных колебательных процессов.

Задача 2. Найти асимптотически точные оценки параметров $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ системы (14) по известным значениям фазового вектора $x(t)$.

Решение задачи 2 проведем по описанной выше схеме. Представим неизвестные в виде суммы неопределенных величин

$$\lambda_i - \xi_i(t) - \Phi_i(x_{2i}(t)) = \varepsilon_i(t) \tag{16}$$

где $\varepsilon_i(t)$ – соответствующие отклонения, функции $\Phi_i(.)$ будем искать как функции, зависящие от единственного аргумента x_{2i}, а переменные $\xi_i(t)$ являются решением задачи Коши для вспомогательной системы дифференциальных уравнений

$$\dot{\xi}_i(t) = U_i(\xi_i, x(t)),\ \xi(0) = \xi_0 \in R^3,\ i = 1,2,3 \tag{17}$$

По аналогии со способом получения уравнения (7) для отклонения ε, получаем в нашем случае систему дифференциальных уравнений (знак «'» означает дифференцирование)

$$\dot{\varepsilon}_i = -\dot{\xi}_i(t) - \Phi'_{x_{2i}}\dot{x}_{2i} = -U_i - \Phi_{x_{2i}}\left[(\varepsilon_i + \xi_i + \Phi_i - x_{2i-1}^2)x_{2i} - \omega_i^2 x_{2i-1} + F_i\right], i = 1,2,3$$

Правые части системы (17) положим равными

$$U_i = -\Phi_{x_{2i}}\left[(\xi_i + \Phi_i - x_{2i-1}^2)x_{2i} - \omega_i^2 x_{2i-1} + F_i\right],\ i = 1,2,3 \tag{18}$$

В результате получаем для отклонений три одинаковых дифференциальных уравнения

$$\dot{\varepsilon}_i = -\Phi_{x_{2i}} x_{2i}\varepsilon_i,\ i = 1,2,3. \tag{19}$$

Полагая $\Phi_i(x_{2i}) = \dfrac{x_{2i}^2}{2}$ и, воспользовавшись результатами предыдущего раздела, получаем

Утверждение 3. Для любого нетривиального решения $x(t)$ системы (14) и любого начального значения $\xi(0)$ в задаче Коши для вспомогательной системы дифференциальных уравнений

$$\dot{\xi}_i = -x_{2i}\left[\left(\xi_i + \frac{x_{2i}}{2} - x_{2i-1}^2\right)x_{2i} - \omega_i^2 x_{2i-1} + F_i\right],\ \xi(0) \in R^3 \tag{20}$$

формулы

$$\lambda_i = \xi_i(t) + \frac{x_{2i}^2(t)}{2},\ i = 1,2,3, \tag{21}$$

доставляют асимптотическую оценку параметрам $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$.

Замечание. Из приведенных построений легко видеть, что Утверждение 3 легко может быть распространено на цепочку из любого конечного числа осцилляторов. Более того, поскольку влияние упругих и диссипативных связей на динамику системы учитывается только лишь во вспомогательных уравнениях (20), то полученный результат может быть обобщен и на сеть осцилляторов произвольной структуры. Для этого достаточно учесть (предполагается, что параметры связей являются известными) взаимовлияние *i*-го и *j*-го осцилляторов в соответствующих выражениях для сил F_i, F_j.

8. Численное моделирование

Предложенная в работе схема решения задачи идентификации была численно промоделирована для широкого спектра начальных условий и параметров системы (14). Результаты одного из вариантов расчетов приведены на рисунке.

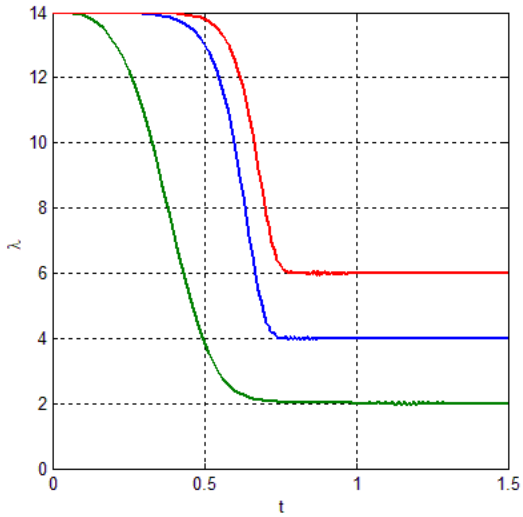


Рис. 1. Асимптотическое оценивание параметров λ_1=2.0, λ_2=4.0, λ_3=6.0.
Fig. 1. Asymptotic parameter estimation λ_1=2.0, λ_2=4.0, λ_3=6.0.

Используемый в формулах идентификатора (20), (21) наблюдаемый выход системы – вектор $x(t)=(x_1(t),x_2(t),x_3(t),x_4(t),x_5(t),x_6(t))$ был получен в результате численного решение системы дифференциальных уравнений (14). Искомые параметры $\lambda_1,\lambda_2,\lambda_3$ равны 2.0, 4.0 и 6.0, соответственно. Остальные параметры: ω_1=3.0; ω_2=2.0; ω_3=1.0; ν=0.5; μ=1.5.

Рассмотренный вариант расчета моделирует случай, когда цепочка осцилляторов выведена из состояния равновесия путем смещения положения первого из них на 0.5 единиц длины, соответственно начальные условия в задаче Коши для исходной системы приняты равными: $x(0)=(0.5;0.0;0.0;0.0;0.0;0.0)$; начальные условия для переменных вспомогательной системы дифференциальных уравнений (20) выбраны произвольно. В данном случае $\zeta_1(0)=\zeta_2(0)=\zeta_3(0)=14.0$.

На рисунке приведены графики функций $\xi_i(t)+0.5\cdot x_{2i}^2(t),\quad i=1,2,3$ которые, в соответствии с Утверждением 3, асимптотически сходятся к искомым значениям параметров, равным 2.0, 4.0 и 6.0. Результаты моделирования как для данного, так и для многих других наборов значений всех параметров системы (14) подтверждают работоспособность предложенной схемы решения задачи идентификации.

9. Выводы

Рассмотрена задача идентификации параметров, характеризующих явление переменной диссипации в системе, состоящей из одного или нескольких связанных между собой осцилляторов ван дер Поля. Предложен метод построения нелинейного идентификатора, который позволяет получать асимптотические оценки искомых параметров по результатам измерения выходных сигналов в реальном масштабе времени. Используется разработанный в аналитической механике метод инвариантных соотношений, который в задачах управления позволяет синтезировать дополнительные связи между известными и неизвестными величинами. Проведенное численное моделирование подтверждает

работоспособность предложенной схемы решения задачи идентификации. Разработанный подход асимптотического оценивания неизвестных параметров в дальнейшем будет использован в задачах адаптивного управления характером колебаний осцилляторных сетей.

Список использованной литературы:

1. Хакен Г. Принципы работы головного мозга: Синергетический подход к активности мозга, поведению и когнитивной деятельности. / Г. Хакен.; [пер. с англ.] – М.: ПЕРСЭ, 2001. – 351 с. – Режим доступу: ISBN: 5-9292-0047-5
2. Кузнецов А.П. Динамика трех неидентичных по управляющим параметрам связаных осцилляторов ван дер Поля / А.П. Кузнецов, Ю.П. Емельянова, Л.В. Тюрюкина // Известия высших учебных заведений. Прикладная нелинейная динамика. – 2011. – Т. 19, № 5. – С. 76-90. – Режим доступу: https://cyberleninka.ru/article/n/dinamika-treh-neidentichnyh-po-upravlyayuschim-parametram-svyazannyh-ostsillyatorov-van-der-polya
3. Кузнецов А.П. Феномен уравнения ван дер Поля / А.П. Кузнецов, Е.С. Селиверстова, Д.И. Трубецков, Л.В. Тюрюкина // Известия вузов. Прикладная нелинейная динамика. – 2014. – Т. 22, № 4. – С. 3-42. – Режим доступу: https://cyberleninka.ru/article/n/fenomen-uravneniya-van-der-polya
4. Grudzinski K. Modeling cardiac pacemakers with relaxation oscillators / K. Grudzinski, J.J. Zebrowski // Applied Mathematics. – 2003. – P. 153-162. – Режим доступу: https://doi.org/10.1016/j.physa.2004.01.020
5. Булдаков Н.С. Моделирование связей в системе «сердце-сосуды» / Н.С. Булдаков, Н.С. Самочетова, А.В. Ситников, С.И. Суятинов // Наука и образование, Электронный научно-технический журнал. – 2013. – С. 123-134. – Режим доступу: https://doi.org/10.7463/0113.0513571
6. Харламов П.В. Об инвариантных соотношениях системы дифференциальных уравнений / П.В. Харламов // Механика твердого тела. – 1974. – Вып. 6. – С. 15-24.
7. Щербак В.Ф. Синтез дополнительных соотношений в задаче наблюдения / В.Ф. Щербак // Механика тведого тела. – 2004. – Вып. 41. – С. 197 -216.
8. Жоголева Н.В. Синтез дополнительных соотношений в обратных задачах управления / Н.В. Жоголева, В.Ф. Щербак // Труды ИПММ НАН Украины. – 2015. – Т. 29. – С. 69-76. – Режим доступу: http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/140839
9. Van der Pol B. On relaxation oscillations / B. Van der Pol // The London, Edinburgh and Dublin Phil. Mag. and J. of Sci. – 1926. – Vol. 2, Is 7. – P. 978-992. – Режим доступу: https://doi.org/10.1080/14786442608564127
10. Ковалев А.М. Управляемость, наблюдаемость, идентифицируемость динамических систем / А.М. Ковалев, В.Ф. Щербак. – К.: Наук. думка. 1993. – 236 с. – Режим доступу: ISBN 5-12-003156-0

References:

1. Haken H. (2001). *Principles of Brain Functioning: A Synergetic Approach to Brain Activity*, Moscow, PERCE, (in Russ.) Retrieved from ISBN: 5-9292-0047-5
2. Kuznetsov A. P., Emelyanova Yu. P., Tyuryukina L.V. (2011). Dynamics of three van der Pol oscillators that are not identical in control parameters. *News of higher educational institutions. Applied nonlinear dynamics.* 19(5), 76-90. Retrieved from https://cyberleninka.ru/article/n/dinamika-treh-neidentichnyh-po-upravlyayuschim-parametram-svyazannyh-ostsillyatorov-van-der-polya

3. Kuznetsov A. P., Seliverstova E. S., Trubetskov D. I., Tyuryukina L.V. (2014). The phenomenon of the van der Pol equation. *News of Universities. Applied Nonlinear Dynamics*. 22(4), 3-42. Retrieved from https://cyberleninka.ru/article/n/fenomen-uravneniya-van-der-polya
4. Grudzinski K., Zebrowski J. J (2003). Modeling cardiac pacemakers with relaxation oscillators. *Applied Mathematics*. 153-162. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.physa.2004.01.020
5. Buldakov N. S., Samochetova N. S., Sitnikov A.V., Suyatinov S. I. (2013) Modeling relationships in the system «heart-vessels». *Science and Education, Electronic Scientific and Technical Journal.* 123-134. Retrieved from https://doi.org/10.7463/0113.0513571
6. Kharlamov P. V. (1974). On invariant relations of a system of differential equations. *Solid Mechanics*. 6. 15-24.
7. Scherbak V. F. (2004). Synthesis of Additional Relationships in the Observation Problem. *Mechanics of the Solid Body,* 41, 197-216.
8. Zhogoleva N. V., Scherbak V. F. (2015). Synthesis of additional relations in inverse control problems. *Transactions of IAMM NAS of Ukraine,* 29, 69-76. Retrieved from http://dspace.nbuv.gov.ua/handle/123456789/140839
9. Van der Pol B. (1926). On relaxation oscillations. The London, Edinburgh and Dublin *Phil. Mag. and J. of Sci.* 2(7), 978-992. Retrieved from https://doi.org/10.1080/14786442608564127
10. Kovalev A. M., Scherbak V. F. (1993). Controllability, observability, identifiability of dynamical systems. *Kyiv: Science idea*. Retrieved from ISBN 5-12-003156-0

I. S. Baranukova
Postgraduate student of the Department of Applied Mechanics,
Institute of Applied Mathematics and Mechanics, NAS of Ukraine,
irina63m28@gmail.com

V. F. Shcherbak
Doctor of Science (MSc), Ph.D., Assistant Professor the director of scientific work,
Institute of Applied Mathematics and Mechanics, NAS of Ukraine,
scherbakvf@ukr.net

IDENTIFICATION OF DISSIPATION CHARACTERISTICS FOR VAN DER POL OSCILLATORS

Summary. *In many applications of physics, biology, and other sciences, an approach based on the concept of model equations is used as an approximate model of complex nonlinear processes. The basis of this concept is the provision that a small number of characteristic types movements of simple mathematical models inherent in systems gives the key to understanding and exploring a huge number of different phenomena. With this approach it is a priori assumed that the entire physical manifold can be represented in the form of fairly simple model equations. It is contributes to a qualitative study of complex systems for various physical nature since basic models individually are well studied, and their parameters have a physical interpretation.*

In particular, it is well known that oscillatory motion of various systems with a stable limit cycle can be modeled by a system consisting of one or more coupled van der Pol oscillators. This systems are widely represented, for example, in the study and modeling of some biological functions of the body, such as cardiac activity, respiration, locomotor activity, etc. Therefore, the tasks of determining in real time the state and

parameters of such systems based on the results of measuчяring the output signals are relevant. One of these problems, namely, the problem of identification some parameters of an oscillatory system, is considered in this article. In the paper it is proposed Aa method is proposed for obtaining asymptotic estimates of parameters that determine the nonlinear nature of oscillations for a system of interconnected van der Pol oscillators by information about their motion. On the first step the corresponding identification problem was solved for one van der Pol oscillator; further, the results obtained results are extended to a system of interconnected oscillators.

The unknown parameter characterizes the nonlinear term in the van der Pol equation and determines the threshold value for deviations at which the damping value in the system changes sign. The method of invariant relations is used for identification scheme design. Such approach allows us to synthesize additional relations arising between known and unknown quantities during the observed motion of the system considered. The constructed identifier provides an asymptotic estimation of unknown parameters for oscillatory networks of arbitrary structure. The numerical simulation confirms the operability of the proposed scheme for solving the identification problem.

Keywords: nonlinear oscillations, coupled van der Pol oscillators, parameter identification, invariant relations, asymptotic estimates.

ІДЕНТИФІКАЦІЯ ДИСИПАТИВНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОСЦИЛЯТОРІВ ВАН ДЕР ПОЛЯ

Анотація. *Розглянуто задачу ідентифікації параметрів математичної моделі, яка описує коливання декількох взаємопов'язаних осциляторів ван дер Поля. Такі системи виникають при моделюванні багатьох нелінійних фізичних, біологічних та інших циклічних процесів, що мають складний характер. Шукані параметри визначають нелінійні складові математичної моделі і характеризують дисипацію, знак якої залежить від величин відхилень від положення рівноваги даної системи. Передбачається, що в процесі коливань проводяться відповідні онлайн вимірювання стану, тобто фазовий вектор є відомою функцією часу. Для побудови ідентифікатора невідомих параметрів використано метод синтезу інваріантних співвідношень, який розроблено для розв'язування обернених задач в теорії керування. Метод дозволяє формувати скінченні співвідношення, що визначають шукані невідомі як функції від відомих величин.*

Ключові слова: нелінійні коливання, осцилятори ван дер Поля, ідентифікація параметрів, інваріантні співвідношення, асимптотичні оцінки.

Одержано редакцією 08.07.2019
Прийнято до друку 20.10.2019

ORCID: 0000-0002-4950-394X
А. Р. Гонда
Магістрант, навчально-науковий інститут інформаційних та освітніх технологій,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького

ORCID: 0000-0002-4680-1466
В. В. Морозович
Аспірант кафедри фізики,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,
vladmorozua@gmail.com

ORCID: 0000-0001-8186-9354
Я. Д. Король
Кандидат фіз.-мат. наук, доцент,
директор навчально-наукового центру фізико-хімічних досліджень,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,
yaking@ukr.net

ORCID: 0000-0001-7015-1662
Ю. О. Ляшенко
Доктор фіз.-мат. наук, професор,
директор навчально-наукового інституту інформаційних та освітніх технологій,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького, Черкаси, Україна,
urico@ukr.net

УДК 621.762:669.715.29
DOI: 10.31651/2076-5851-2019-1-80-95
PACS 66.30.-h:, 81.05.bx:, 68.35.fx, 64.70.kd, 82.40.ck, 66.30.Ny

ФРАКТАЛЬНА БУДОВА ЕЛЕКТРООСАДЖЕНИХ У СТОХАСТИЧНИХ РЕЖИМАХ ПРОШАРКІВ МІДІ ТА ЇЇ ВПЛИВ НА ФАЗОУТВОРЕННЯ В РЕАКЦІЯХ З ОЛОВОМ*

Розглянуто особливості твердофазних реакцій міді з оловом в залежності від попередньої обробки мідної підкладки. Проведено порівняння впливу структури мідних прошарків, що отримані за різних режимів електроосадження – стаціонарного, реверсного імпульсного та стохастичного на результат твердофазних реакцій з оловом. Показано, що фрактальна розмірність інтерфейсу міді до та після твердофазної реакції залежить від режиму електроосадження та характеризує особливості шорсткості отриманих інтерфейсів. Встановлено, що за стохастичнихо режимів електроосадження отримана фрактальність інтерфейсу міді є досить значною та змінюється незначно після твердофазної реакції з оловом на відміну від застосування стаціонарного режиму електроосадження з високим оверпотенціалом.

Ключові слова: мідь/олово, електроосадження, твердофазні реакції, фрактальна розмірність, модель генератора Чуа, шорсткість інтерфейсу.

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

1. Вступ

Частіше всього основою технологічних процесів в мікроелектроніці є утворення спайних контактів системи Cu-Sn. На межі контакту цих двох елементів в результаті низькотемпературних стосовно гомологічних температур твердофазних реакцій можливий ріст фаз Cu3Sn та Cu6Sn5, що супроводжується перерозподілом вакансій в дифузійній зоні та пороутворенням [1-9]. Процес пороутворення на плоских міжфазних межах спричинює процес руйнування зони контакту. Пошук шляхів уникнення пороутворення і збільшення міцності межі контакту стосовно здвигових навантажень є актуальною проблемою мікроелектроніки.

На процес фазоутворення в системі Cu-Sn впливає структурна будова мідного прошарку та його шорсткість [10]. Структурна будова мідного прошарку в першу чергу залежить від технології попередньої обробки мідних пластин. Мідні пластини технологічно можуть бути виготовлені шляхом виплавки та прокатування, електроосадження на мідні підкладки. Всі ці процеси приводять до особливостей утворення полікристалічної мікроструктури з різноманітним набором густин дефектів: вакансій та пор, меж зерен, потрійних міжзеренних стиків, дислокацій та їх асоціацій. Дифузійна взаємодія олова з такими дефектними мідними прошарками приводить до пороутворення, аномального росту та конкуренції фаз в процесі фазоутворення.

В роботах [11, 12] відпрацьовано технологію отримання прошарків електроосадженої в стаціонарному, імпульсному реверсному та стохастичному режимах міді на мідних підкладках. Описано застосування моделі генератора нелінійних коливань Чуа для побудови часового ряду стохастичних коливань напруги на електродах в околі двох стаціонарних значень. Для експерименту застосовано два значення напруги електроосадження, що розраховані з поляризаційної кривої для заданих умов електроосадження. В ході виконання роботи створено апаратно-програмний комплекс (АПК) для контролю процесу електролітичного осадження. Методами рентгенодифракційного аналізу та електронної растрової мікроскопії проведено аналіз впливу стаціонарного та стохастичного режимів електролітичного осадження на структуру отриманих прошарків міді на мідних підкладках. Аналіз дифрактограм показав, що в отриманих після стаціонарного електроосадження міді зразках розмір зерен менший, порівняно з вихідними зразками текстурованої прокатаної міді. Встановлено, що в стаціонарних режимах електроосадження утворюються кристаліти з переважною орієнтацією площин (111) та присутністю кристалітів з орієнтацією (220) та (200), що розміщені паралельно поверхні зразка. За електроосадження в імпульсному реверсному режимі встановлено, що в цих зразках переважає орієнтація площин зерен (220). В стохастичних режимах електроосадження формується майже структурно ідеальний полікристалічний прошарок міді. В цих зразках наявний повний спектр орієнтацій площин кристалітів (111), (220) та (200) в однакових пропорціях, що є подібним до структури порошкової міді.

Засобами растрової електронної мікроскопії показано, що зеренні структури нанесених в випадках стаціонарного та стохастичного режимів електролітичного осадження прошарків міді суттєво відрізняються за своєю морфологічною будовою [11, 12]. У випадку застосування стохастичної напруги осаджений прошарок міді складається з округлих монодисперсних зерен. За постійної напруги електроосадження формуються як зерна ламелярної структури, так і зерна неправильної форми значно більшого розміру, ніж у випадку застосування стохастичних режимів зміни напруги. Крім того в [12] було відмічено, що тип структури електроосаджених прошарків міді впливає на результат росту проміжних фаз в ході твердофазних реакцій в системі Cu Sn.

Цей ефект досліджувався в роботі [10], де було проведено аналіз впливу структури електроосадженої міді на мідних підкладках за різних режимів струму на результат

твердофазних реакцій з оловом. Мідні покриття, що отримані за різними режимами електроосадження, досліджувалися за допомогою скануючого електронного мікроскопа та рентгеностуктурного аналізу. Потім, отримані електроосаджені зразки занурювали на короткий час у розплавлене олово, а після цього отримані зразки продовжували відпалювати в твердому стані протягом сотень годин. В результаті встановлено еволюцію товщини фаз, форми інтерфейсів, кількості та розподілу пор і проведено порівняння їх характеристик в залежності від способу електроосадження міді (розділ 3).

Перевірено гіпотезу про вплив попередньої обробки прокатаних мідних пластинок шляхом застосування різноманітних режимів електроосадження на них міді на дефектність контактної зони після твердофазних реакцій мідь олово. Особливістю проведеного дослідження є використання не лише режимів осадження з постійним або періодичним струмом, але й також реалізація швидкого та повільного стохастичних режимів на основі моделі генератора Чуа, що реалізовані за допомогою розробленого апаратно-програмного комплексу. В результаті, зокрема, підтверджено закономірність: чим більша густина струму електроосадження, тим більша дефектність покриття і тим більша пористість фази Cu3Sn, яка виникає під час твердофазної реакції між міддю та оловом. Кількість пор на одиницю довжини інтерфейсу приблизно пропорційна напрузі в процесі осадження міді на мідь, а процент пор, які захоплюються рухомим інтерфейсом обернено пропорційно залежить від дефектності. Розподіл за відстанями між порами не відповідає Пуассонівському і добре апроксимується логнормальним розподілом, що вказує на корельованість пороутворення в різних місцях. Також визначено розподіл пор за відстанями від інтерфейсу, а саме, в процесі фазоутворення встановлюється аномальне скупчення пор на самому інтерфейсі, або на невеликій відстані від нього. В роботі [10] вказано, що механічна міцність контакту визначається не лише товщиною фазових прошарків, але і шорсткістю та геометрією інтерфейсу. Цілком можливо, що аномальна шорсткість, отримана за допомогою стохастичних режимів, може суттєво вплинути на міцність відносно направлених навантажень.

Метою даної роботи є дослідження фрактальної розмірності шорстких поверхонь прошарків міді, що отримані в результаті дії різного типу, в тому числі стохастичного, режимів електроосадження міді на мідні пластинки. В ході роботи проведено аналіз зміни фрактальної будови електроосаджених прошарків міді після твердофазної реакції міді з оловом. Застосовані процедури та режими осадження міді описані в розділі 2. Мідні покриття, що отримані за різними режимами електроосадження, досліджувалися за допомогою растрового електронного мікроскопа та рентгеностуктурного аналізу. Потім отримані електроосаджені зразки міді занурювали на короткий час у розплавлене олово та піддавалися довготерміновому твердофазному відпалу. В результаті встановлено особливості фрактальної будови інтерфейсу мідних прошарків до та після твердофазної реакції в залежності від режиму електроосадження міді.

2. Опис експерименту

В ході експерименту проводилось електроосадження міді на мідні пластинки з розмірами 10x10 мм. Для електролітичного осадження нами був використаний електроліт складу 0,36M $CuSO_4*H_2O$ +1,22M H_2SO_4. Електролітичне осадження міді проводилось за декількома часовими законами прикладання напруги до електродів електрохімічної комірки.

Для управління процесом стаціонарного або стохастичного пульсуючого режимів електроосадження використано апаратно-програмний комплекс, що функціонально забезпечує режим потенціостатичного управління процесом із застосуванням двохелектродної схеми [11, 12]. Для цього в апаратно-програмний комплекс

передавалися розраховані часові залежності напруги і вимірювалися відповідні значення сили струму в процесі електролітичного осадження міді.

При цьому, стохастичні режими електроосадження реалізовувались шляхом прикладення напруги, розрахованої на основі моделі хаотичних коливань Чуа [13-17]. У генераторі Чуа в залежності від початкових умов та значень управляючих параметрів реалізуються коливання напруги біля двох стаціонарних положень з випадковими переходами між ними. Схема Чуа [13-17] є найпростішою автономною схемою (див. Рис. 1 б) хаотичного атрактора та містить три енергонакопичувальні елементи C_1, C_2 і L та один нелінійний елемент G з кусково-лінійною вольт-амперною характеристикою та з від'ємним опором. Часові залежності трьох незалежних змінних *x, y, z* розраховуються в моделі Чуа як розв'язок системи звичайних диференціальних рівнянь:

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= \alpha(y - h(x)), \\ \frac{dy}{dt} &= x - y + z, \\ \frac{dz}{dt} &= -\beta y, \end{aligned} \tag{1}$$

де α і β – параметри, що залежать від C_1, C_2 і L;

$$h(x) = \begin{cases} \dfrac{2x+3}{7}, & x > 1; \\ \dfrac{-x}{7}, & |x| < 1; \\ \dfrac{2x-3}{7}, & x < -1; \end{cases}$$

- кусково-лінійна вольт-амперна характеристика нелінійного елемента G.

В наших експериментах розрахунок часової залежності *x(t)* здійснювався спочатку чисельними методами, як розв'язок системи рівнянь (1). Тобто, спочатку були отримані набори значень випадкової функції в послідовні моменти часу. Отримані значення випадкової функції *x(t)* перенормовувалися в значення електродного потенціалу в двох різних масштабах часу та передавалися в розроблений АПК для управління процесом електроосадження.

На основі аналізу поляризаційної кривої застосованого процесу електролітичного осадження міді, що побудована та описана в [10], було визначено інтервали напруг, які відповідають активованому та дифузійному режиму електроосадження. Електроосадження міді на поліровані пластинки міді проводилися відносно двох стаціонарних точок (вище та нижче перегину) на поляризаційній кривій. Стохастичні режими електроосадження реалізовувалися з застосуванням розробленого генератора нелінійних коливань Чуа, коли коливання напруги електроосадження здійснювалися в околах цих стаціонарних точок. На Рис.1(а-е) приведено фрагменти часових залежностей напруги та струму електроосадження для реалізованих нестаціонарних режимів.

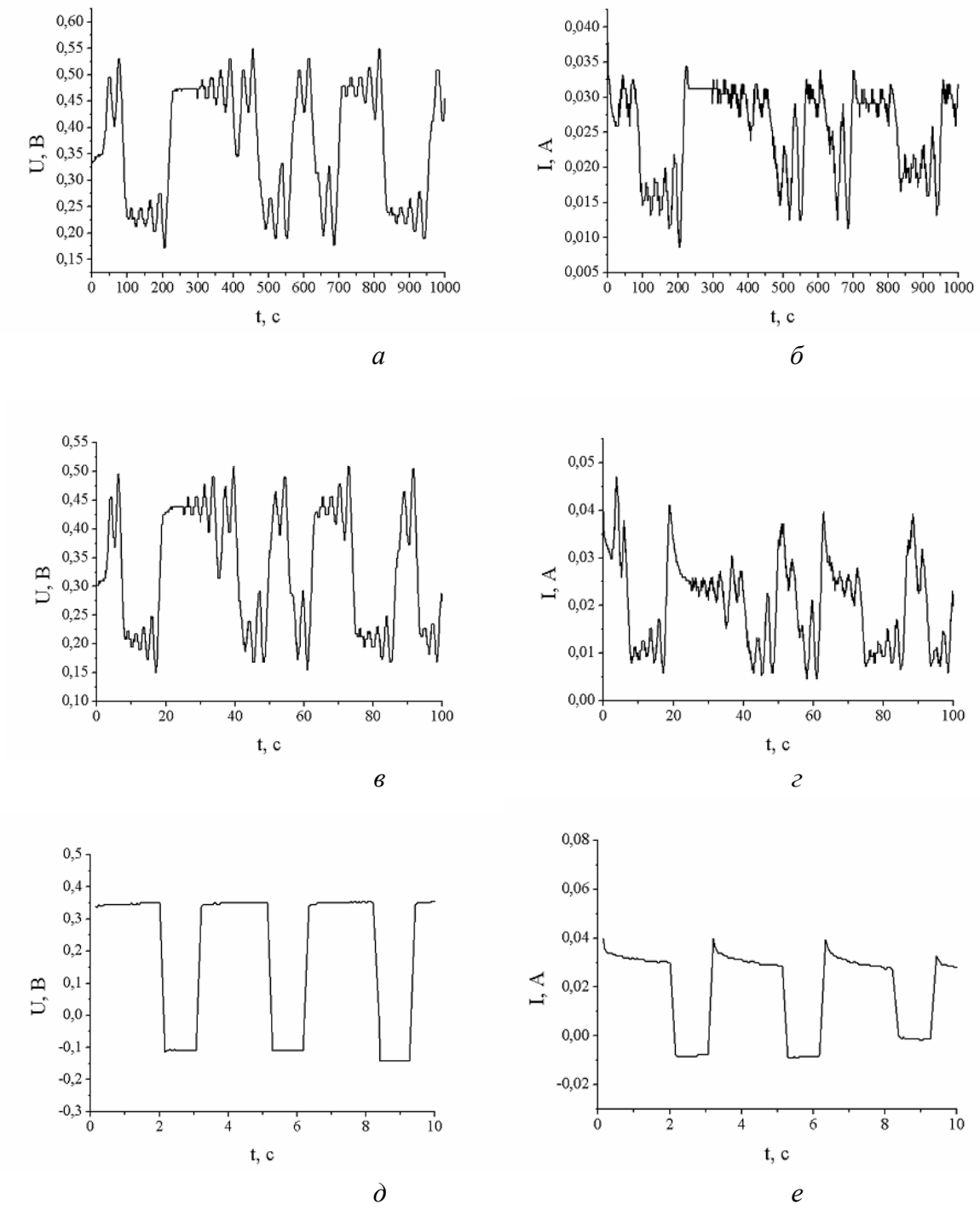


Рис. 1. Фрагменти часових залежностей напруги та струму в випадку повільного стохастичного (а, б), швидкого стохастичного (в, г) та імпульсного реверсного (д, е) режимів електроосадження

Fig. 1. Fragments of voltage and current time dependencies in the case of: a, b - slow stochastic; c, d - fast stochastic; e, f - pulsed reverse modes of electrodeposition.

В Таблиці 1 приведено використані параметри режимів електороосадження.

Таблиця 1

Параметри електролітичного осадження

Table 1

The parameters of electrolytic deposition

№	Режим осадження	Напруга U, В	Густина струму j, А/см^2	Час осадження, хв
Зразок 1	Стаціонарний №1	0,24 В	0,0113	110
Зразок 2	Стаціонарний №2	0,499 В	0,0431	47
Зразок 3	Повільний стохастичний (t=1c) (x_0 = 0,2, $\alpha = 7$, $\beta = 10$ в моделі Чуа [16,17])	U_{min}=0,17 В, U_{max}=0,56 В, U_{st}=0,49 В, U_{st}=0,24 В	j_{min}= 0,0138, j_{max}= 0, 031	55
Зразок 4	Швидкий стохастичний (t=20 мс) (x_0 = 0,2, $\alpha = 7$, $\beta = 10$ в моделі Чуа [16,17])	U_{min}=0,18 В, U_{max}=0,56 В, U_{st}=0,49 В, U_{st}=0,25 В	j_{min}= 0,010 j_{max}= 0,042	58
Зразок 5	Імпульсний реверсний (коефіцієнт заповнення D =0,66, $\tau = 3c$)	-0,119 В +0,367 В	-0,0171 +0,0338	120

Два застосовані стохастичні режими (повільний та швидкий) відрізнялися лише використаною шкалою часу, в розглянутому випадку в 500 разів. Повільний стохастичний режим відповідав такій зміні напруги на електродах з часом, коли поляризація електродів електрохімічної комірки відбувалася швидше зміни напруги в часі. В цьому випадку функціональна залежність напруги і сили струму відповідала розрахованій експериментально за стаціонарних умов поляризаційній кривій. І, навпаки, в режимі швидкого стохастичного режиму процес нестаціонарного електроосадження відбувався без такого підлаштування сили струму під миттєві значення напруги [10].

3. Результати та обговорення

3.1. Аналіз СЕМ-зображень електроосаджених прошарків міді

Для вивчення структурного стану електроосаджених прошарків міді, що отримані за різних режимів осадження, були застосовані методи рентгенівської дифрактометрії. Методи аналізу дефектності таких прошарків описані в роботі [13]. Інтегральний аналіз дефектності методами рентгенівської дифрактометрії [10] отриманих зразків показав, що у випадку електроосадження за постійного струму, незалежно від потенціалу катоду, текстура (110) осаду стає гострішою. В стохастичних режимах електроосадження формується близький до полікристалічного вид текстури осадженого прошарку з незначною тенденцією до текстурування вздовж напрямку <110>. За імпульсного реверсного режиму електролітичний осад має яскраво виражену аксіальну текстуру вздовж кристалографічного напрямку <110> перпендикулярно поверхні зразка. Осад,

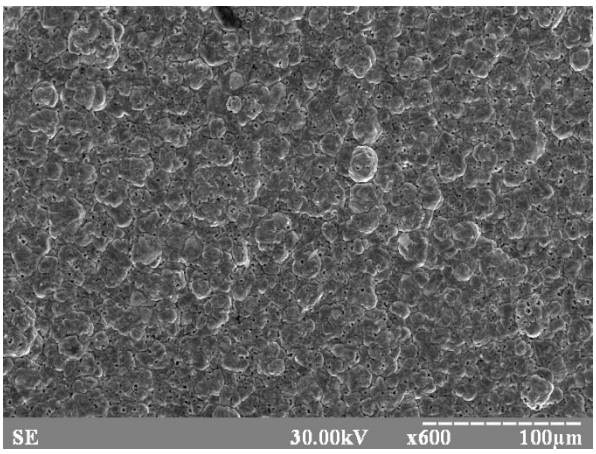
отриманий в реверсному імпульсному режимі, має більш досконалу структуру. За постійного струму електроосадження формуються кристали з дефектною структурою.

Проведений аналіз СЕМ-зображень електроосаджених прошарків міді показав, що отримані в різних режимах електроосадження прошарки міді мають різну морфологічну структуру. Особливості морфологічної структури електроосаджених прошарків міді суттєво впливають на будову прошарків проміжних фаз, які дифузійно виросли після твердофазної реакції з оловом. Особливо суттєво такий вплив проявився в будові міжфазних меж, які мають непланарний та неоднорідний вигляд. В [10] експериментально досліджено особливості шорсткості отриманих таким чином інтерфейсів.

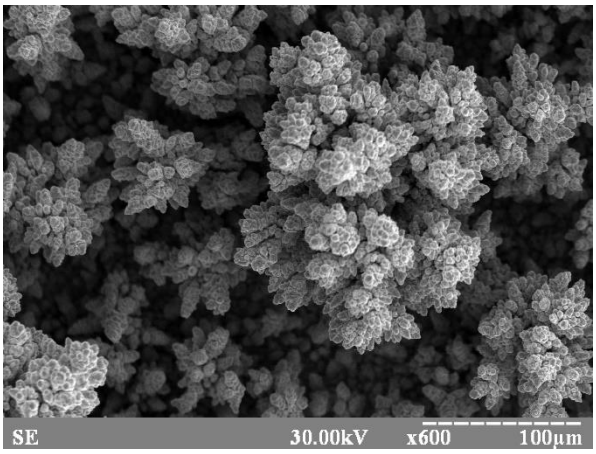
Визначимо фрактальні розмірності непленарних інтерфейсів з аналізу електронно-мікроскопічних зображень електроосаджених прошарків міді та відповідних прошарків проміжних фаз системи Cu-Sn. Для проведення твердофазної реакції з оловом було використано плоскі зразки міді, що отримані за різних режимів електроосадження міді на мідні пластинки. Зразки було зафіксовано в компауді, що після затвердіння дозволяє проводити полірування алмазними та корундовими пастами і досліджувати зразки на скануючому електронному мікроскопі (СЕМ). Також, перед визначенням лінії інтерфейсу міді отримані на СЕМ зображення було попередньо оброблено методами Гаусового та нерізкого розмиття за процедурами, що описані в [10].

З мікрофотографій поверхонь (див. Рис.2) видно, що отримані в процесі електролітичного осадження в стохастичних режимах (Зразок 3, 4) та у стаціонарному режимі, за напруги 0.49 В (Зразок 2), поверхні міді мають глобулярну структуру та відрізняються значною неоднорідністю розміщення глобул. Поверхні зразків, що отримані в процесі осадження в першому стаціонарному (Зразок 1) та реверсному імпульсному (Зразок 5) режимах, найбільш рівномірно заповнені зернами осаду міді (Рис. 1 а, д). Слід відмітити, що розміщення глобул осаду отриманих в стохастичних режимах є більш періодичним та просторово однорідним, ніж в Зразку 2.

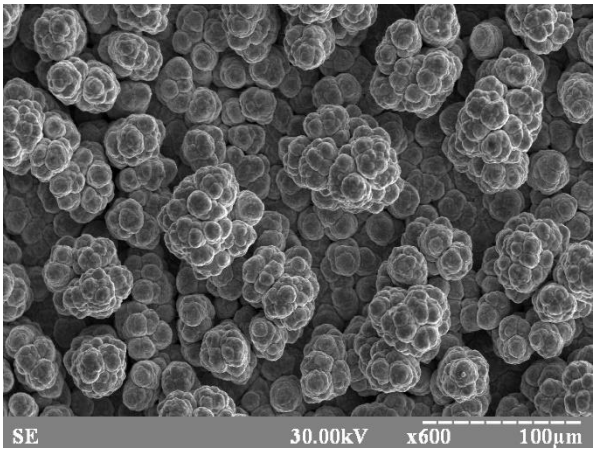
Аналіз мікрофотографій поверхонь торцевого перерізу електроосаджених прошарків міді показав, що Зразки 1 та 5 мають найменшу шорсткість (див. Рис. 3). Зразки, що отримані в обох стохастичних режимах та за великої густини струму відрізняються значною шорсткістю межі осадженого прошарку міді. Зокрема, порівнявши зразки отримані в стохастичних режимах (Зразок 3 та 4) та зразок отриманий за високої густини струму (Зразок 2) видно, що лінія інтерфейсу в Зразку 2 більш неоднорідна, а зерна осаду мають більший розподіл за розмірами. Інтерфейси електроосадженої міді в Зразках 3 та 4 відрізняються між собою розмірами мідних глобул.



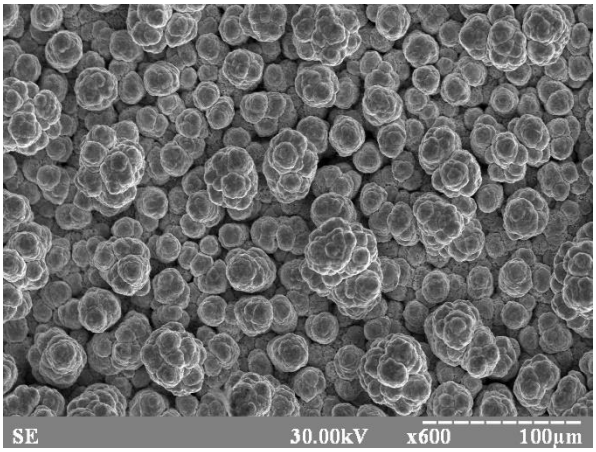
а



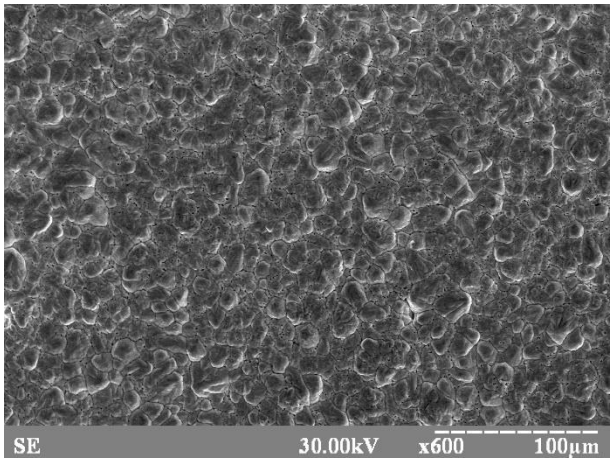
б



в



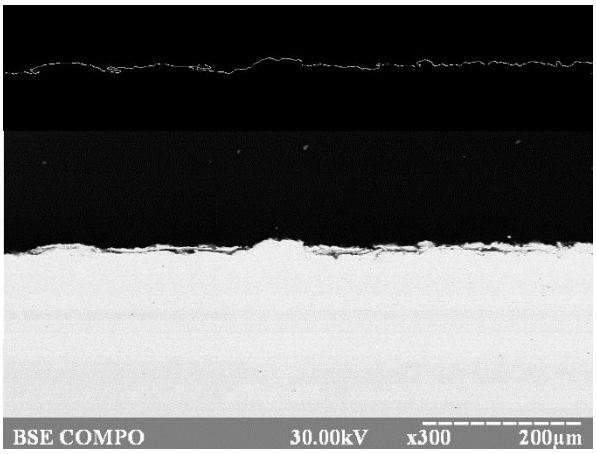
г



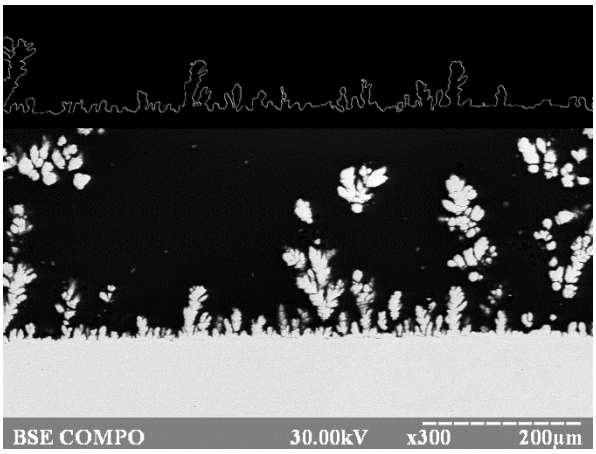
д

Рис 2. Мікрофотографії поверхні електроосаджених прошарків міді зразків: а) 1, б) 2, в) 3, г) 4, д) 5.

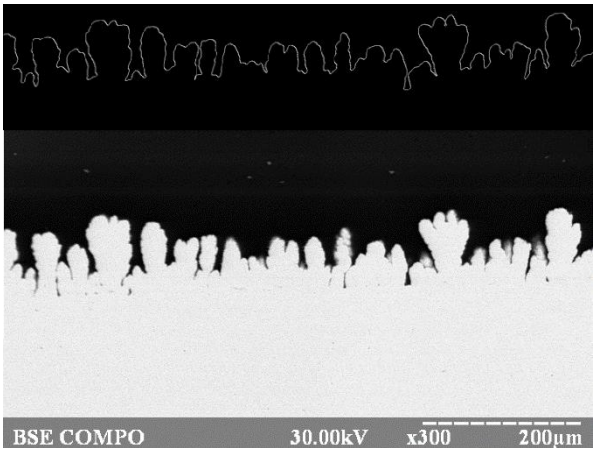
Fig. 2. Micrographs of the surface of the electrodeposition layer in secondary electrons of samples: a) 1; b) 2; c) 3; d) 4; e) 5.



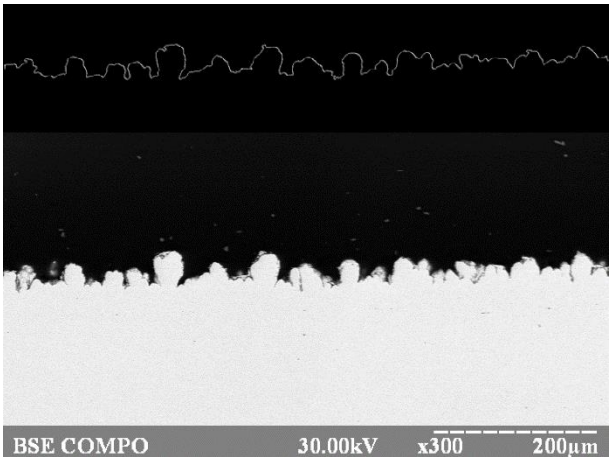
а



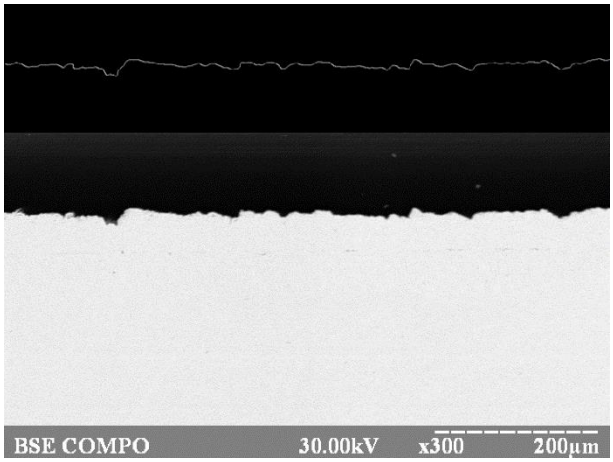
б



в



г



д

Рис 3. Мікрофотографії вільних поверхонь торцевого перерізу електроосаджених прошарків міді зразків: а) 1, б) 2, в) 3, г) 4, д) 5.

Fig. 3. Micrographs of the free surfaces of the end section electrodeposited copper layers on samples: a) 1; b) 2; c) 3; d) 4; e) 5.

3.2 Аналіз СЕМ-зображень інтерфейсу міді в реакційній зоні мідь/олово

Для дослідження впливу локального викривлення інтерфейсу міді на ріст проміжних фаз проведено дифузійний відпал електролітично осаджених в різних режимах прошарків міді з оловом впродовж 190 год. за температури 210 °С.

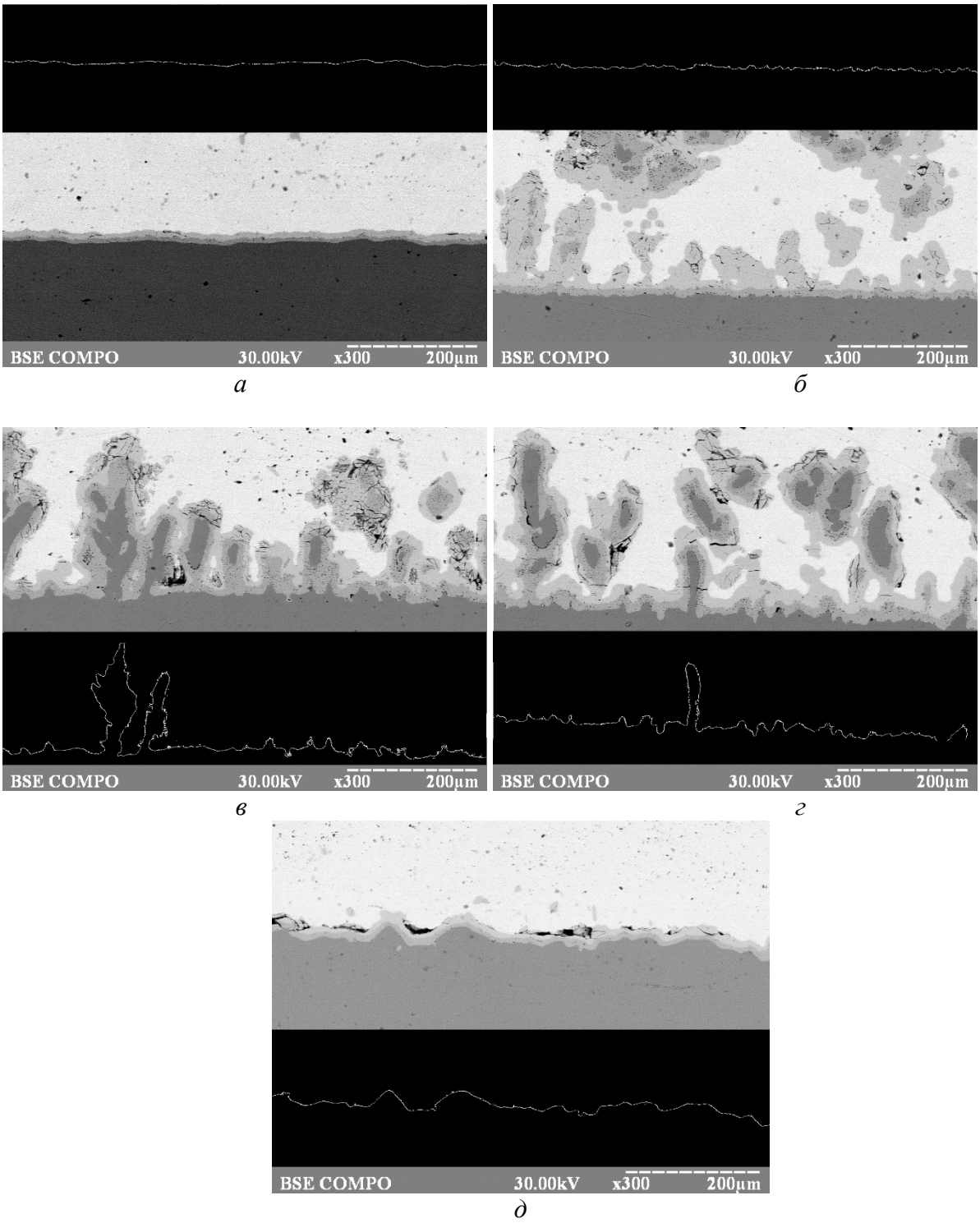


Рис 4. Мікрофотографії поверхонь торцевого перерізу електроосаджених прошарків міді після реакції з оловом зразків: а) 1, б) 2, в) 3, г) 4, д) 5.

Fig. 4. Micrographs of the free surfaces of the end section electrodeposited copper layers after reaction with tin on samples: a) 1; b) 2; c) 3; d) 4; e) 5.

На Рис. 4 приведено СЕМ зображення торцевих перерізів реакційної зони після твердофазної реакції, що отримані у вторинних електронах. На чорному фоні приведено реконструйовані лінії інтерфейсу міді, фрактальна розмірність яких визначалась в подальшому. Для отримання ліній інтерфейсу застосовано програмні засоби для попередньої обробки зображень [10].

3.3. Розрахунок фрактальної розмірності інтерфейсів електроосадженої міді.

Для розрахунку фрактальної розмірності інтерфейсів міді на торцевих перерізах було розроблено програмні засоби аналізу СЕМ зображень. Фрактальну розмірность ліній інтерфейсу розраховували за виразом [18]:

$$D_F = \frac{\log(N)}{\log(1/r)}, \qquad (2)$$

де, N – кількість квадратів зі стороною r, які необхідно використати для того, щоб повністю покрити інтерфейс.

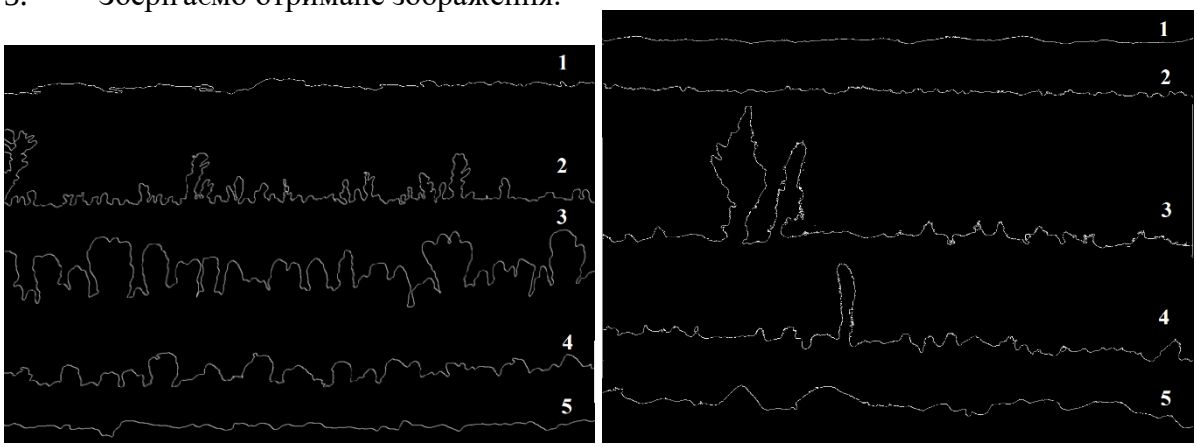
Серед чисельних методів обрахунку фрактальної розмірності поверхонь найбільш розповсюдженим є метод BC (box counting)[19, 20].

Для обрахунку фрактальної розмірності згинаючої лінії торцевого зрізу інтерфейсу електроосадженого прошарку міді був розроблений комплекс програм для обробки та обчислення фрактальної розмірності на Python v. 3.6.

Комплекс складається з двох незалежних програм. Перша програма здійснює обробку зображення для виділення огинаючої лінії інтерфейсу.

Алгоритм роботи даної програми наступний:

1. Послідовно накладається на зображення фільтр розмиття по Гаусу та частотний фільтр з обмеженим радіусом (засобами графічної бібліотеки Pillow);
2. Будується гістограма розподілу кольору в межах від 0 – 255 (в градаціях сірого);
3. Вибирається інтервал «сірості», що відповідає за зображення прошарку міді;
4. Далі зображення обробляється за наступною схемою:
   - Якщо колір пікселя входить у вибраний інтервал «сірості» змінюємо його значення на 255 (білий колір), інакше змінюємо на 0 (чорний колір);
   - Після цього, рухаючись по пікселях отриманого зображення, обраховуємо значення градієнту кольору, якщо ця величина відмінна від нуля, то змінюємо колір пікселя на білий (255).
5. Зберігаємо отримане зображення.



а *б*

Рис. 5. Інтерфейси електролітично осадженої міді до (а) та після твердофазної реакції з оловом (б)

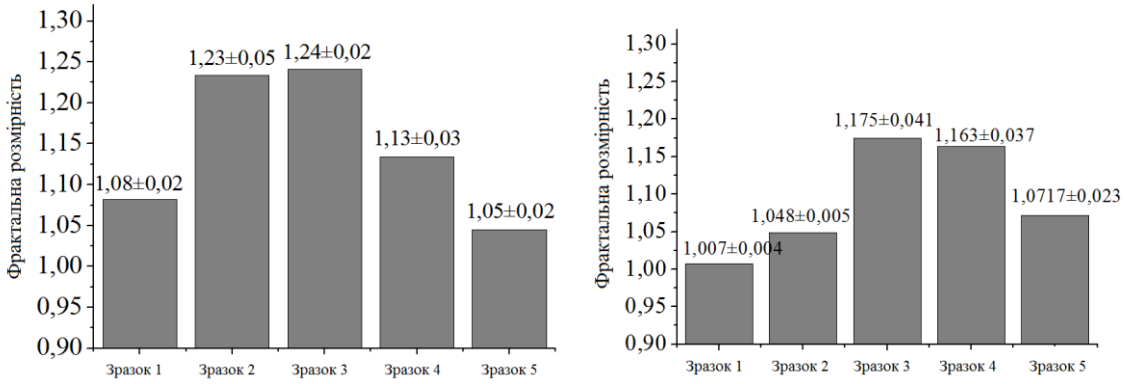
Fig. 5. Interfaces of the electrodeposited copper before (a) and after solid-state reaction with tin (b)

Друга програма здійснює обрахунок фрактальної розмірності отриманих зображень. Розрахунок фрактальної розмірності ґрунтується на визначенні кутового

коефіцієнта нахилу регресивної прямої, яка апроксимує залежність $\ln N = f(\ln 1/r)$, де *N*- кількість квадратів зі стороною *r* необхідних, щоб повністю покрити огинаючу лінію інтерфейсу. Оскільки зображення містить огинаючу лінію інтерфейсу, то фрактальну розмірність обраховуємо за наступною схемою:

1) Завантажуємо зображення.
2) Задаємо початкове значення *r = 2*.
3) Задаємо кінцеве значення $r = \max(H,W)/2$, де *H, W*- висота та ширина зображення.
4) Обраховуємо N – кількість квадратів необхідну для того, щоб повністю покрити інтерфейс.
5) Будуємо залежність $\ln N = f(\ln 1/r)$.
6) Апроксимуємо отриману залежність прямою регресії за методом найменших квадратів, коефіцієнт нахилу прямої регресії і є значенням фрактальної розмірності.

Слід зазначити, що при визначенні фрактальної розмірності меж інтерфейсу електроосадженої міді бралися в розрахунок лише ті області, що утворювали перколяційний кластер, тобто ізольовані відокремлені острівці не враховувалися.



а *б*

Рис. 6. Гістограми фрактальної розмірності інтерфейсів міді до (а) та після твердофазної реакції з оловом (б)

Fig. 6. Histograms of fractal dimension of copper interfaces before (a) and after solid-phase reaction with tin (b)

З гістограм на Рис. 6 чітко видно, що отримані в нестаціонарних режимах електроосадження та за високого значення густини струму зразки мають більшу фрактальну розмірність інтерфейсу міді ніж Зразки 1 та 5. Після твердофазної реакції електролітично осаджених прошарків міді з оловом впродовж 190 год. при 210 ºС фрактальна розмірність Зразка 2, що електроосаджений стаціонарно за високого значення оверпотенціалу, значно зменшилася. При цьому, фрактальні розмірності інтерфейсів міді в зразках, що отримані в стохастичних режимах електролітичного осадження, після проведення твердофазної реакції суттєво не змінилися.

4. Висновки

В роботі проведено порівняння фрактальної розмірності поверхні мідних прошарків, що отримані за різних режимів електроосадження – стаціонарного, реверсного імпульсного та стохастичного. Стохастичні режими електроосадження отримано на основі моделі генератора Чуа випадкових коливань біля двох стаціонарних точок. Стаціонарні стани підбиралися з аналізу поляризаційної кривої згідно з умовами електросадження. В результаті було показано, що електроосадження міді на мідні пластинки в стохастичних режимах приводять до утворення шорстких поверхонь з фрактальною розмірністю. Експериментально досліджено вплив фрактальності

електроосаджених в різних режимах прошарків міді на результат твердофазних реакцій з оловом. Встановлено, що за стохастичних режимів електроосадження отримана фрактальність інтерфейсу міді є досить значною та незначно змінюється після твердофазної реакції з оловом на відміну від застосування стаціонарного режиму електроосадження міді з високим потенціалом перенапруги.

Список використаної літератури:

1. Tu K. N. Electronic thin-film reliability / K. N. Tu. – Cambridge University Press, 2010. – 412 с. – Режим доступу: https://www.cambridge.org/ua/academic/subjects/engineering/materials-science/electronic-thin-film-reliability?format=HB
2. Tu K. N. Solder joint technology / K. N. Tu. – New York: Springer, 2007. – 370 с. – Режим доступу: https://doi.org/10.1007/978-0-387-38892-2
3. Gusak A. M. Kinetic theory of flux-driven ripening / A. M. Gusak, K. N. Tu // Physical Review B. – 2002. – Vol. 66, № 11. – P. 115403. – Режим доступу: https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.115403
4. Tu K. N. Physics and materials challenges for lead-free solders / K. M. Tu, A. M. Gusak, and M. Li // Journal of Applied Physics. – 2003. – Vol. 93, № 3. – P. 1335-1353. – Режим доступу: https://doi.org/10.1063/1.1517165
5. Suh J. O. Size distribution and morphology of Cu6Sn5 scallops in wetting reaction between molten solder and copper / J. O. Suh, K. N. Tu, G. V. Lutsenko, A. M. Gusak // Acta Materialia, – 2008. – Vol. 56, № 5. – P. 1075-1083. – Режим доступу: https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.11.009
6. Liashenko O. Yu. Differences in the interfacial reaction between Cu substrate and metastable supercooled liquid Sn–Cu solder or solid Sn–Cu solder at 222° C: Experimental results versus theoretical model calculations / O. Yu. Liashenko, F. Hodaj // Acta Materialia. – 2015. – № 99. – P. 106-118. – Режим доступу: https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.07.066
7. Liashenko O. Yu. On the initial stages of phase formation at the solid Cu/liquid Sn-based solder interface / O. Yu. Liashenko, S. Lay, F. Hodaj // Acta Materialia. – 2016. – № 117. – P. 216-227. – Режим доступу: https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.07.021
8. Liashenko O. Yu. Spectrum of heterogeneous nucleation modes in crystallization of Sn-0.7 wt% Cu solder: experimental results versus theoretical model calculations / O. Yu. Liashenko, A. M. Gusak, F Hodaj // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. –2015. – Vol 26, № 11. – P. 4664-4672. – Режим доступу: https://doi.org/10.1007/s10854-015-3516-z
9. Gusak A. M. Kinetic pinning versus capillary pinning of voids at the moving interface during reactive diffusion / A. M. Gusak, T. V. Zaporozhets, J. Janczak-Rusch // Philosophical Magazine Letters. – 2017. – Vol. 97, № 1. – P. 1-10. – Режим доступу: https://doi.org/10.1080/09500839.2016.1262559
10. Morozovych V. V. Influence of Copper Pretreatment on the Phase and Pore Formations in the Solid Phase Reactions of Copper with Tin /V. V. Morozovych, A. R. Gonda, Yu. O. Lyashenko, Ya. D. Korol, O. Yu. Liashenko, C. Cserhati, A. M. Gusak // Металлофизика и новейшие технологии. – 2018. – Vol. 40, № 12. – P. 1649-1673. – Режим доступу: https://doi.org/10.15407/mfint.40.12.1649
11. Ніколенко Ю. В. Розробка та застосування апаратно-програмного комплексу у правлінні процесом електролітичного осадження міді в режимі стохастичних коливань / Ю. В. Ніколенко, В. А. Дідук, Я. Д. Король, Ю. О. Ляшенко // Вісник Черкаського університету. Серія «Фізико-математичні науки». – 2016. – №1. – С. 27-29. – Режим доступу: http://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/1372/1396
12. Тютенко В. М. Вплив SMAT обробки на структуру електроосаджених в стацонарному, реверсному та стохастичному режимах прошарків міді / В. М. Тютенко, В. В. Морозович, В. А. Дідук, С. О. Колінько, Ю. О. Ляшенко // Вісник

Черкаського університету. Серія «Фізико-математичні науки». – 2017. – №1. – С. 63-78. – Режим доступу: http://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/2334/2406
13. Беленький М. А. Электроосаждение металлических покрытий: Справочник / М. А. Беленький, А. Ф. Иванов. – М.: Металлургия. – 1985. 292 с.
14. Popov K. I. Morphology of electrochemically and chemically deposited metals / K. I. Popov, S. S. Djokic, N. D. Nikolic, V. D. Jovic. – Switzerland: Springer, 2016. – 379 p. – Режим доступу: https://doi.org/10.1007/978-3-319-26073-0
15. Гринченко В. Т. Введение в нелинейную динамику. Хаос и фракталы / В. Т. Гринченко, В. Т. Мацыпура, А. А. Снарский, – Москва: Изд-во ЛКИ, 2007. – 280 с. – Режим доступу: ISBN 978-5-9710-6410-7
16. Chua L. Dynamic nonlinear networks: State-of-the-art / L. Chua // IEEE Transactions on circuits and systems. –1980. – Vol. 27, № 11. – P. 1059-1087. – Режим доступу: https://doi.org/10.1109/TCS.1980.1084745
17. Matsumoto T. A chaotic attractor from Chua's circuit / T. Matsumoto // IEEE Transactions on circuits and systems. – 1984. – Vol. 31, № 12. – P. 1055-1058. – Режим доступу: https://doi.org/ 10.1109/TCS.1984.1085459
18. Nayak S. R. Fractal dimension of grayscale images / S. R. Nayak, J. Mishra, P. M. Jena // Springer, Singapore. – 2018. – Vol. 710. – P. 225-234. – Режим доступу: https://doi.org/10.1007/978-981-10-7871-2_22
19. Sarkar N. An efficient differential box-counting approach to compute fractal dimension of image / N. Sarkar, B. B. Chaudhuri // IEEE Transactions on systems, man, and cybernetics. – 1994. – Vol. 24, № 1. – P. 115-120. – Режим доступу: https://doi.org/10.1109/21.259692
20. Chen W. S. Two algorithms to estimate fractal dimension of gray-level images / W. S. Chen, S. Y. Yuan, C. M. Hsieh // Optical Engineering. – 2003. – Vol. 42, № 8. – P. 2452-2465. – Режим доступу: https://doi.org/10.1117/1.1585061

References:

1. Tu K. N. (2010). *Electronic thin-film reliability*. Cambridge University Press. Retrieved from https://www.cambridge.org/ua/academic/subjects/engineering/materials-science/electronic-thin-film-reliability?format=HB
2. Tu K. N. (2007). *Solder joint technology*. New York: Springer. Retrieved from https://doi.org/10.1007/978-0-387-38892-2
3. Gusak A. M., Tu K. N. (2002). Kinetic theory of flux-driven ripening. *Physical Review B*, 66(11), 115403. Retrieved from https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.115403
4. Tu K. N., Gusak A. M., Li M. (2003). Physics and materials challenges for lead-free solders. *Journal of applied Physics*, 93(3), 1335-1353. Retrieved from https://doi.org/10.1063/1.1517165
5. Suh J. O., Tu K. N., Lutsenko G. V., Gusak A. M. (2008). Size distribution and morphology of Cu6Sn5 scallops in wetting reaction between molten solder and copper. *Acta Materialia*, 56(5), 1075-1083. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.11.009
6. Liashenko O. Y., Hodaj F. (2015). Differences in the interfacial reaction between Cu substrate and metastable supercooled liquid Sn–Cu solder or solid Sn–Cu solder at 222° C: Experimental results versus theoretical model calculations. *Acta Materialia*, 99, 106-118. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.07.066
7. Liashenko O. Y., Lay S., Hodaj F. (2016). On the initial stages of phase formation at the solid Cu/liquid Sn-based solder interface. *Acta Materialia*, 117, 216-227. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.07.021
8. Liashenko O. Y., Gusak A. M., Hodaj F. (2015). Spectrum of heterogeneous nucleation modes in crystallization of Sn-0.7 wt% Cu solder: experimental results versus theoretical model calculations. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(11), 8464-8477. Retrieved from https://doi.org/10.1007/s10854-015-3516-z

9. Gusak A. M., Zaporozhets T. V., Janczak-Rusch, J. (2017). Kinetic pinning versus capillary pinning of voids at the moving interface during reactive diffusion. *Philosophical Magazine Letters*, 97(1), 1-10. Retrieved from https://doi.org/10.1080/09500839.2016.1262559
10. Morozovych V. V., Honda A. R., Lyashenko Yu. O., Korol Ya. D., Liashenko O. Yu., Cserháti C., and Gusak A. M. (2018) Influence of Copper Pretreatment on the Phase and Pore Formations in the Solid Phase Reactions of Copper with Tin. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.*, 40(12): 1649-1673. Retrieved from https://doi.org/10.15407/mfint.40.12.1649
11. Nikolenko Yu. V., Diduk V. A., Korol Ya. K., Lyashenko Yi. O. (2016). Development and application of the hardware and software complex in the board by the process of electrolytic deposition of copper in the mode of stochastic oscillations. *Visnyk Cherkaskoho Universytetu. Seriia «Fizyko-Matematychni Nauky» (Bulletin of Cherkasy University. Series "Physics and Mathematics")*, 1, 27-29. Retrieved from http://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/1372/1396
12. Tiutenko, V. M., Morozovych, V. V., Diduk, V. A., Kolinko, S., & Lyashenko, Y. O. (2018). The influence of SMAT processing on microstructure of copper films electroplated in steady-state, reversed impulse and stochastic regimes. *Visnyk Cherkaskoho Universytetu. Seriia «Fizyko-Matematychni Nauky» (Bulletin of Cherkasy University. Series "Physics and Mathematics")*, 1, 63-78. Retrieved from http://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/2334/2406.
13. Belenkyi M. A., Ivanov A. F. (1985). Electrodeposition of metal coatings: Handbook. *Moscow: Metallurgy* (in Rus).
14. Popov K. I. Djokic S. S., Nikolic N. D., Jovic V. D. (2016). Morphology of electrochemically and chemically deposited metals. *Switzerland: Springer*. Retrieved from https://doi.org/10.1007/978-3-319-26073-0
15. Hrynchenko V. T., Matsypura V. T., Snarskyy A. A. (2007) *Introduction to nonlinear dynamics. Chaos and Fractals.* Moscow: LKI (in Rus) Retrieved from ISBN 978-5-9710-6410-7
16. Chua L. (1980). Dynamic nonlinear networks: State-of-the-art. *IEEE Transactions on Circuits and Systems*, 27(11), 1059-1087. Retrieved from https://doi.org/10.1109/TCS.1980.1084745
17. Matsumoto T. (1984). A chaotic attractor from Chua's circuit. *IEEE Transactions on Circuits and Systems*, 31(12), 1055-1058. Retrieved from https://doi.org/ 10.1109/TCS.1984.1085459
18. Nayak S. R., Mishra J., Jena P. M. (2018). Fractal dimension of grayscale images. *In Progress in Computing, Analytics and Networking. Springer, Singapore.* 710, 225-234. Retrieved from https://doi.org/10.1007/978-981-10-7871-2_22
19. Sarkar N., Chaudhuri B. B. (1994). An efficient differential box-counting approach to compute fractal dimension of image. *IEEE Transactions on systems, man, and cybernetics*, 24(1), 115-120. Retrieved from https://doi.org/10.1109/21.259692
20. Chen W. S., Yuan S. Y., Hsieh C. M. (2003). Two algorithms to estimate fractal dimension of gray-level images. *Optical Engineering*, 42(8), 2452-2465. Retrieved from https://doi.org/10.1117/1.1585061

A. R. Honda
Undergraduate student,
Educational and Scientific Institute of Information and Educational Technologies,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy,
Cherkasy, Ukraine.

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

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

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

FRACTAL STRUCTURE OF ELECTRODEPOSITED COPPER IN STOCHASTIC REGIMES AND ITS EFFECT ON PHASE FORMATION IN TIN REACTIONS

Summary. *The Cu-Sn phase formation process is influenced by the structural structure of the copper layer and its roughness. The structural structure of the copper layer depends primarily on the technology of pre-treatment of copper plates.*

The purpose of this work is to study the fractal dimension of the rough surfaces of copper layers, which are obtained as a result of the action of stationary and non-stationary regimes of electrodeposition of copper on copper plates. Copper coatings obtained by different regimes of electrodeposition were examined using a scanning electron microscope. In the course of the work, the fractal structure of electrodeposited copper layers after the solid-state reaction of copper with tin was analysed. The electrodeposited copper samples were immersed then briefly in molten tin and subjected to long-term solid-state annealing. As a result, the features of the fractal structure of the interface of copper layers before and after the solid-state reaction, depending on the regime of copper electrodeposition, were identified.

The influence of the structure of copper layers obtained under different regimes of electrodeposition - stationary, reverse impulse and stochastic on the result of solid-phase reactions with tin was compared. Stochastic modes of electrodeposition were obtained on the basis of the Chua random oscillation generator model with two stationary points. The stationary states were selected from the analysis of the polarization curve according to the conditions of the electrodeposition. As a result, it was shown that copper electrodeposition onto copper plates in stochastic modes leads to the formation of rough surfaces with fractal dimension. It is shown that the fractal dimension of the copper interface before and after the solid-state reaction depends on the regime of electrodeposition and characterizes the features of the roughness of the obtained interfaces. It is established that under stochastic regimes of electrodeposition, the obtained fractality of copper interface is quite significant and changes slightly after solid-state reaction with tin, unlike the use of stationary mode of electrodeposition with high overpotential.

Keywords: copper/tin, electrodeposition, solid-state reaction, fractal dimension, Chua generator model, roughness of the interface

Одержано редакцією 19.03.2019
Прийнято до друку 06.05.2019

ORCID: 0000-0003-3119-2714

Ю. В. Чувтаєв
Магістрант, ННІ ІНФОТЕХ,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
Черкаси, Україна.

ORCID: 0000-0001-8246-2679

С. В. Корнієнко
Кандидат фіз.-мат. наук, доцент,
доцент кафедри фізики ННІ ІНФОТЕХ,
Черкаський національний університет імені Богдана Хмельницького,
Черкаси, Україна,
semen@phys.cdu.edu.ua

УДК 538.9
DOI: 10.31651/2076-5851-2019-1-96-106

PACS 05.70.Np, 61.72.Bb, 61.72.jd, 66.30.Dn, 66.30.Ny

МОДЕЛЮВАННЯ РОЗПОДІЛУ ПОР ЗА РОЗМІРАМИ В ДИФУЗІЙНІЙ ЗОНІ*

В роботі проведено моделювання розподілу пор за розмірами вздовж дифузійної зони під час процесу реакційної дифузії для бінарної системи. Вважається, що пори виникають з певною періодичністю біля міжфазної границі, де існує пересичення по вакансіям внаслідок різних рухливостей компонентів. Пори рухаються в об'ємі нової фази, що росте, змінюючись за розміром. Запропонована модель враховує вплив на пороутвороення джерел/стоків нерівноважних вакансій двох виді, в залежності від місця їх знаходження: в об'ємі фази, та на міжфазних границях. Результати моделювання показують, що ефективність роботи джерел/стоків вакансій впливає не лише на швидкість росту фази і пор, але і на форму розподілу пор за розмірами та їх максимальний розмір. Крім того, кожен вид джерел/стоків нерівноважних вакансій по-різному впливає на кінетику пороутворення.

Ключові слова: пора, розподіл пор за розмірами, нерівноважні вакансії, реакційна дифузія, бінарна система.

1. Вступ

Проблема пороутворення є особливо актуальною для надійності люттєвих з'єднань у мікроелектроніці [1-5]. Ріст інтерметалічних сполук між припоєм та металічним контактом інтегральної мікросхеми супроводжується появою пор, які спричиняють розрив електричного кола і призводять до відмов приладів електроніки. Однією з можливих причин пороутворення при вакансійному механізмі дифузії є виникнення в дифузійній зоні областей з пересичення і недосиченням вакансіями, обумовлене різною рухливістю компонентів. Ця відмінність призводить до появи результуючого

* Статтю написано згідно з держбюджетною темою "Сингулярні розв'язки рівнянь математичної фізики в анізотропних і неоднорідних середовищах, моделювання процесів дифузії та абсорбції" (№ 0119U100421)

вакансіного потоку у бік більш рухливого компонента. Для переходу до стану з рівноважною концентрацією вакансій дифузійна система буде позбавлятись надлишкових вакансій за допомогою вакансійних стоків, в якості яких можуть виступати: дислокації, міжфазні та міжзеренні границі, а також мікропори. Ефективність роботи джерел/стоків вакансій суттєво впливає також на кінетику росту фази, та морфологію дифузійної зони [6-10]. Поява і ріст пор при реакційній дифузії є одним із засобів релаксації вакансійної підсистеми [11,12].

Метою роботи є змоделювати пороутворення під час процесу реакційної дифузії у бінарній системі, і дослідити чисельними методами ріст пор, та їх розподіл за розмірами в дифузійній зоні. Створена модель процесу пороутворення, що розглядається в нашій роботі є продовженням і подальшим розвитком більш ранньої моделі для кінетики росту однієї пори [13].

2. Опис моделі

Розглядаємо пороутворення, що відбувається під час росту проміжної фаза α в результаті реакційної дифузії у бінарній системі. Опис росту фази α, починаємо з моменту, коли вона вже має вигляд суцільного прошарку. В якості модельної системи беремо бінарну дифузійну пару, що складається з чистих, взаємно нерозчинних компонентів A і B. Дифузія відбувається за вакансій ним механізмом. Припускаємо, що атоми сорту A мають більший власний коефіцієнт дифузії ніж атоми сорту B ($D_A > D_B$), тому результуючий потік речовини в системі відліку кристалічної гратки буде направлений вздовж вісі OX, а результуючий потік вакансій – в протилежний бік (Рис. 1).

Вважатимемо, що джерела/стоки вакансій (K-стоки) діють не лише на границях фази α, але і в її об'ємі. За таких умов ріст товщини фази α описується наступним виразом [10]:

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

де c_A, c_B - відносна атомна концентрація компонентів A, B (середнє значення) у фазі α, відповідно; $\tilde{D}$ - коефіцієнт взаємної дифузії по Даркену ($\tilde{D} = c_A D_B + c_B D_A$); D_{NG} - коефіцієнт дифузії Назарова-Гурова ($D_{NG} = \frac{D_A D_B}{(c_A D_A + c_B D_B)}$); D_A, D_B - власні коефіцієнти дифузії компонентів A і B у фазі α; D_V - коефіцієнти дифузії вакансій у фазі α; L_V - характерна довжина для вакансій у об'ємі фази α ($L_V^2 = (D_{NG} D_V \tau_{Vg})/\tilde{D}$); L_{Vb} - характерна довжина для вакансій на міжфазних границях фази α ($L_{Vb}^2 = D_V \tau_{Vb}$); τ_{Vg} - час релаксації вакансій у об'ємі фази α; τ_{Vb} - час релаксації вакансій на границі фази α; δ

- ширина границі; Δx - ширина фази α; Δc - концентраційний інтервал гомогенності фази α по компоненту А.

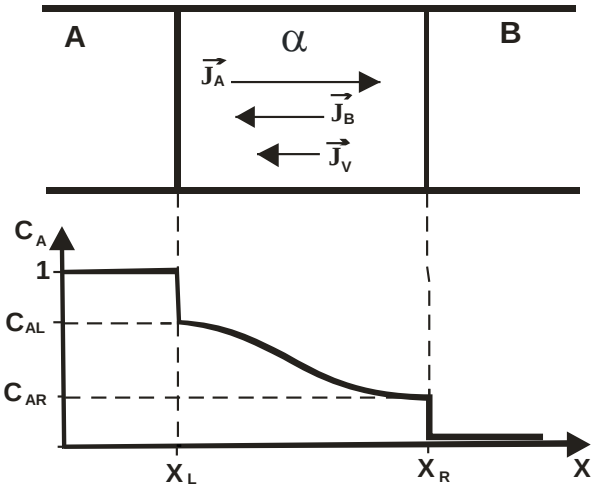


Рис. 1. На границі між А і В утворюється фаза α у вигляді суцільного прошарку. Концентраційний профіль компоненту А у фазі α.

Fig. 1. The phase α is formed as a continuous layer at the boundary between A and B. The concentration profile of component A in phase α.

Так як за нашою моделлю результуючий потік вакансій направлений у бік більш рухливого компоненту А, то у фазі α на міжфазній границі А | α виникне область, де існує пересичення по вакансіям, і тому в ній можливе утворення пор, які слугують додатковими стоками нерівноважних вакансій (F-стоки). При моделюванні процесу пороутворення в цю область фази α вводимо з певною періодичністю пори, слідкуючи за подальшою зміною їх розміру і положення у ході подальшого дифузійного росту фази α.

Основні наближення моделі пороутворення:

1. Пори мають сферичну форму.
2. Пори не взаємодіють між собою.
3. Наявність пор не змінює дифузійного потоку компонентів у дифузійній зоні.
4. Перша пора у системі з'являється, коли ширина фази досягне певного значення Δx_K.
5. Після появи, пора має початковий радіус R_0 і початкову координату x_0. Координата пори у дифузійній зоні визначаємо відносно лівої гранці фази α (Рис.2).

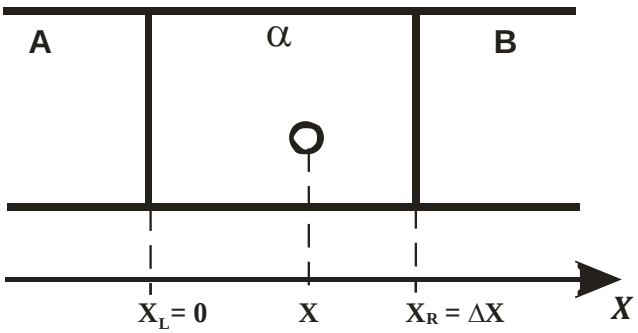


Рис. 2 Розташування пори у фазі α.

Fig. 2. The void location in the phase α.

6. Пора рухається всередині фази разом з кристалічною граткою в її околі. Швидкість її руху в лабораторній системі відліку буде рівна швидкості течії кристалічної гратки – швидкості Кіркендала:

$$V_K = \Omega \cdot j_V , \tag{2}$$

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

7. Швидкість зміни розміру пори розраховується за наступним співвіношеням [11]:

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

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

8. Нова пора у системі з'являється кожного разу, коли ширина фази збільшиться на певну фіксовану величину (Δh) відносно її значення на момент появи останньої пори. Розмір і положення у дифузійній зоні нової пори визначаються у відповідності до пунктів 5-7.

3. Результати комп'ютерного моделювання

Параметри системи, при яких проводились чисельні розрахунки: $D_V = 10^{-10}$ *м²/с*; $D_A = 10^{-14}$ *м²/с*; $D_B = 10^{-15}$ *м²/с*; $c_A = 0.7$; $c_B = 0.3$; $\Delta c = 0.01$; $R_0 = 10^{-9}$; $\Delta x_0 = 10^{-8}$ *м*, $\Delta x_K = 10^{-7}$ *м;* $\Delta h = 10^{-8}$ *м* $x_0 = 10^{-10}$ *м*; $\tau_{Vg} = 10^{-3}$ *с*; $\tau_{Vb} = 10^{-3}$ *с* .

Пора, виникає у фазі α біля її лівої границі і з плином часу віддаляється від неї. Хоч пора рухається в той же бік, що і міжфазна границя біля якої вона виникла (якщо розглядати цей рух відносно лабораторної системи відліку), але границя рухається швидше, тому по-мірі росту фази α пора опиняється все далі у глибині її об'єму. Радіус пори збільшується до тих пір поки вона знаходиться в тій частині дифузійної зони де існує пересичення по вакансіям, коли ж вона її залишає ріст припиняється. Якщо пора опиняється в області дифузійної зони, де пересичення по вакансіям стає від'ємним (концентрація вакансій менша за рівноважну), вона починає зменшуватись, поки не зникне. Оскільки в нашій моделі нові пори з'являються біля лівої міжфазної границі у фазі α з певною регулярністю, то в результаті отримуємо набір пор різного розміру розташованих вздовж дифузійної зони (Рис.3). Кожна точка на графіку показує розмір пори та її розташування. Пори розмір яких став меншим початкового значення R_0 вважаються такими, що зникли, хоч ми і продовжуємо слідкувати за їхніх рухом. На графіку таким зниклим порам відповідають точки з значенням розміру 0. З плином часу ширина фази α зростає, а отже збільшується кількість пор. Як можна бачити з Рис.3 форма розподілу пор за розмірами поступово еволюціонує, що пов'язано з зміною розподілу нерівноважних вакансій в дифузійній зоні Рис.4. Там де концентрація вакансій рівноважна або пересичення по вакансіям незначне, розкид пор за розмірами невеликий, в тих місцях де пересичення є достатньо значним, як з знаком "+",так і з знаком "-", пори суттєво відрізняються за розмірами.

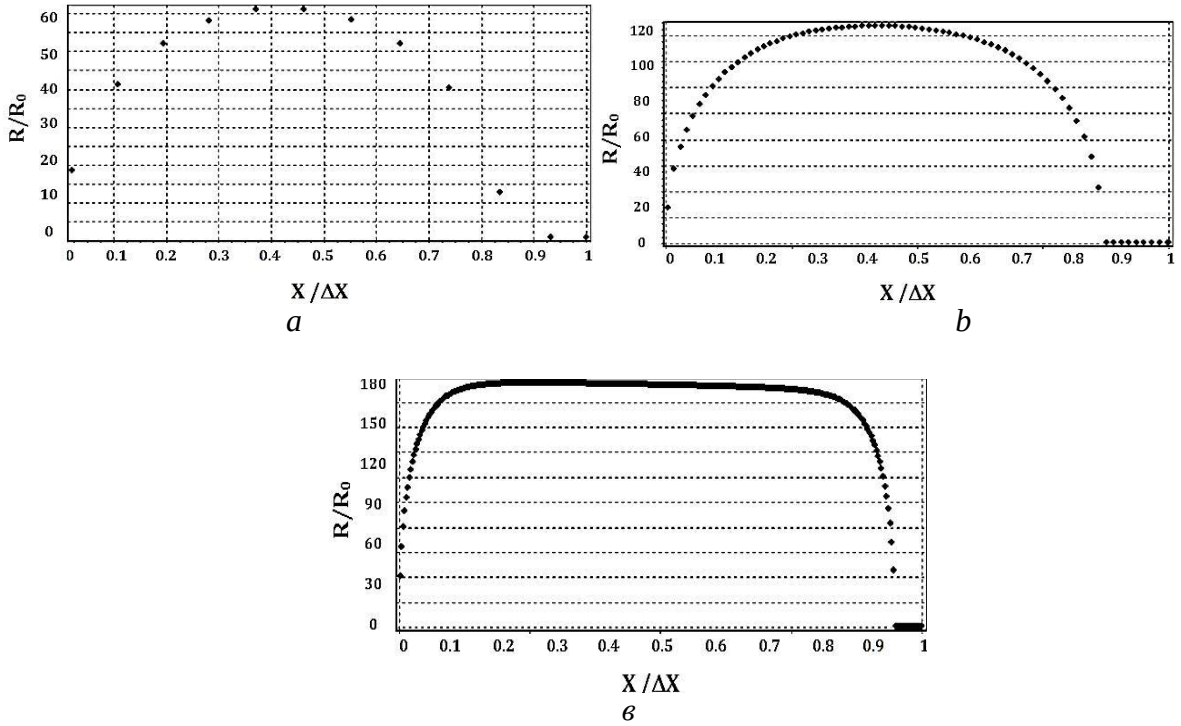


Рис. 3 Розподіл пор за розмірами у фазі α.
а – t=10^3 с; б – t=10^4 с; в – t=10^5 с . (R- радіус пори, $R_0 = 10^{-9}$ м; X- координата пори; ΔX - ширина фази α; t – час протягом якого розглядається ріст фази α).

Fig. 3. The void size distribution in the phase α. a – t=10^3 s; b – t=10^4 s; c – t=10^5 s . (R- void radius, $R_0 = 10^{-9}$ m; X- void coordinate; ΔX - width of the phase α; t –time of phase α growth).

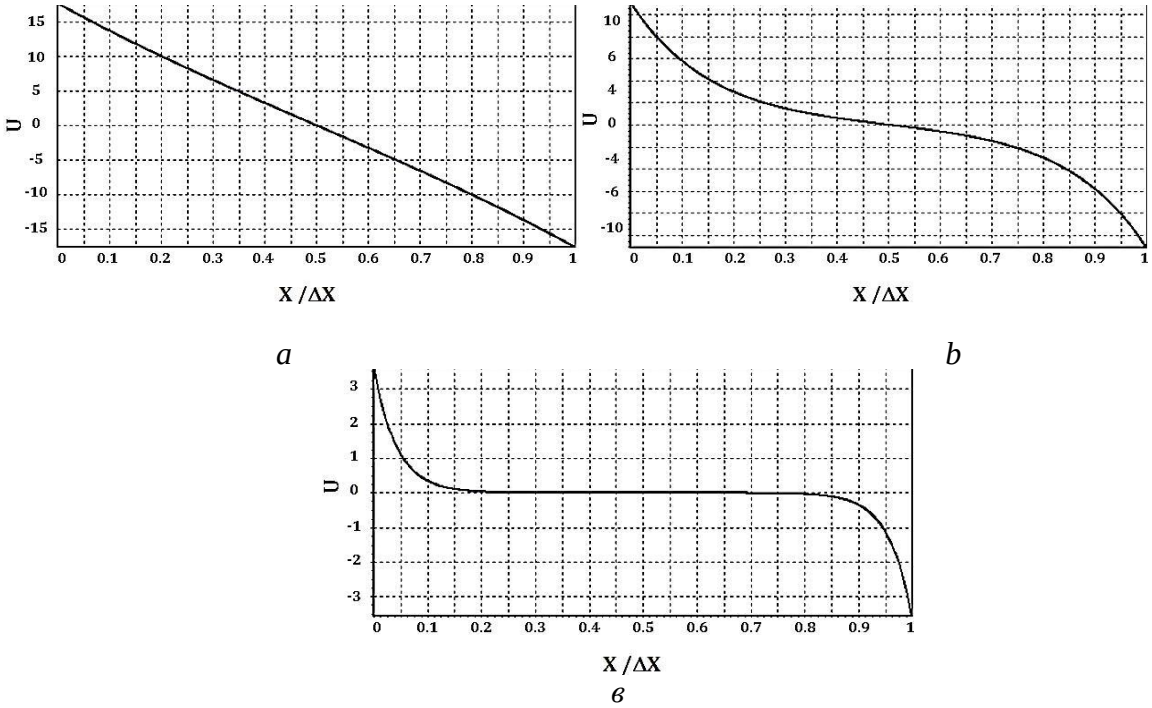
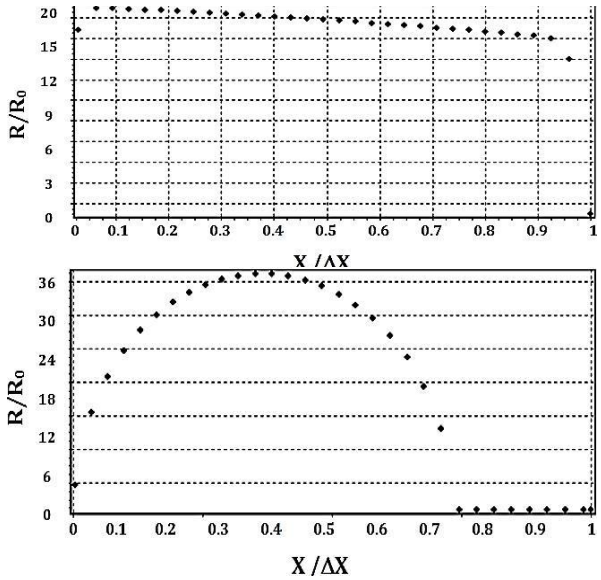


Рис. 4. Пересичення по вакансіям у фазі α.
а – t=10^3 с; б – t=10^4 с; в – t=10^5 с.
($U = \left(c_V - c_V^{eq}\right)\cdot 10^8$ - пересичення по вакансіям; X- координата пори; ΔX - ширина фази α; t – час протягом якого розглядається ріст фази α).

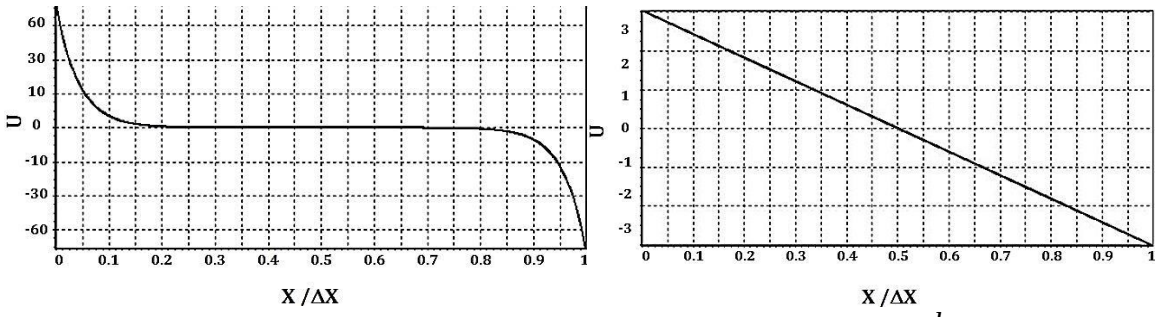
Fig. 4. The vacancy supersaturation in the phase α. a – t=10^3 s; b – t=10^4 s; c – t=10^5 s ($U = \left(c_V - c_V^{eq}\right)\cdot 10^8$ -vacancy supersaturation ; X- void coordinate; ΔX - width of the phase α; t –time of phase α growth).



a *b*

Рис. 5 Розподіл пор за розмірами у фазі α.
а) τ_{Vg} =10^{-6} *c*, τ_{Vb} =10^{-1} *c*, t=10^3 *c*; b) τ_{Vg} =10^{-1} *c*, τ_{Vb} =10^{-6} *c*, t=10^3 *c*.
(t – час протягом якого ведеться розгляд росту фази α; R- радіус пори; R_0 = 10^{-9} м; X- координата пори; ΔX - ширина фази α).

Fig. 5. The void size distribution in the phase α.
a) τ_{Vg} =10^{-6} s, τ_{Vb} =10^{-1} s, t=10^3 s; b) τ_{Vg} =10^{-1} s, τ_{Vb} =10^{-6} s, t=10^3 s.
(t –time of phase α growth; R- void radius; R_0 = 10^{-9} m; X- void coordinate; ΔX - width of the phase α).



a *b*

Рис. 6. Пересичення по вакансіям у фазі α.
а) τ_{Vg} =10^{-6} *c*, τ_{Vb} =10^{-1} *c*; t=10^3 *c*; b) τ_{Vg} =10^{-1} *c*, τ_{Vb} =10^{-6} *c* , t=10^3 *c*.
(t – час протягом якого ведеться розгляд росту фази α; $U = \left(c_V - c_V^{eq}\right)\cdot 10^8$ - пересичення по вакансіям; X- координата пори; ΔX - ширина фази α).

Fig. 6. The vacancy supersaturation in the phase α.
a) τ_{Vg} =10^{-6} s, τ_{Vb} =10^{-1} s, t=10^3 s; b) τ_{Vg} =10^{-1} s, τ_{Vb} =10^{-6} s, t=10^3 s.
(t –time of phase α growth; $U = \left(c_V - c_V^{eq}\right)\cdot 10^8$ - vacancy supersaturation ; X- void coordinate; ΔX - width of the phase α).

Розподіл в дифузійній зоні нерівноважних вакансій визначається ефективністю роботи їх джерел/стоків. В нашій моделі враховано існування джерел/стоків вакансії двох типів: ті що розташовані на границях фази α, та ті що діють в об'ємі фази α (дислокації та міжзеренні границі). Параметрами, які характеризують ефективність дії джерел/стоків вакансій, є часи їх релаксації τ_{Vb} і τ_{Vg} (чим меншим є їх значення, тим ефективніше діють відповідні джерела/стоки). На Рис.5 наведені розподіли пор за розмірами для випадків, коли значення τ_{Vb} і τ_{Vg} є різними. Вони відрізняються не тільки формою, але і місцем розташування та значення максимуму у цьому розподілі. Різним є і пересичення по вакансіям у дифузійній зоні (Рис.6). Для випадку потужно діючих джерел/стоків вакансій у об'ємі та слабо на міжфазних ганицях (Рис.5a, Рис.6a) пори існують майже у всій фазі. Пересичення по вакансіям існує лише біля міжфазних границі і лише біля них спостерігається суттєвий розкид пор за розмірами. Якщо ж ситуація з ефективністю дії джерел/стоків вакансій протилежна (Рис.5b, Рис.6b), спостерігаємо значний розкид пор за розмірами, так як вздовж всієї фази існує постійний градієнт пересичення по вакансіям. Крім того, біля правої границі фази існує область де пороутворення немає (пори відсутні). Шляхом чисельного моделювання за допомогою даної моделі було отримано залежить ширини зони пороутворення (область де існують пори) від велечини параметра τ_{Vg} Рис. 7. Чим ефективніше діють джерела/стоки вакансій у об'ємі, тим ширшою є зона пороутворення. Також проведено дослідження впливу τ_{Vg} на величину максимального значення розміру пори у їх розподілі за розмірами Рис. 8. Ця залежність виявилась немонотонною. Можливо на максимальний розмір пори впливає також відношення τ_{Vb}/τ_{Vg}. Подальший аналіз пороутворення за допомогою описаної моделі буде продовжено для визначення впливу на цей процес інших дифузійних параметрів системи.

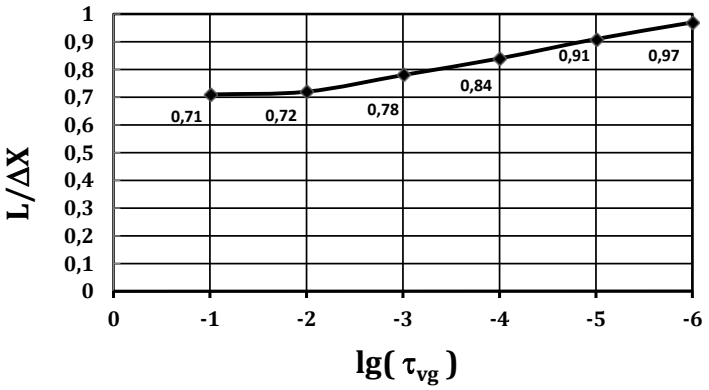


Рис.7. Залежність ширини зони пороутворення від часу релаксації вакансій у об'ємі фази α (τ_{Vg})

(L- ширина зони пороутворення у фазі α; ΔX- ширина фази α; τ_{Vb} =10^{-6} c; t=10^{3} c).

Fig. 7. The dependence of the width of void formation zone on the vacancy relaxation time of the phase α volume (τ_{Vg}).

(L- width of void formation zone in the phase α; ΔX- width of the phase α; τ_{Vb} =10^{-6} s; t=10^{3} s).

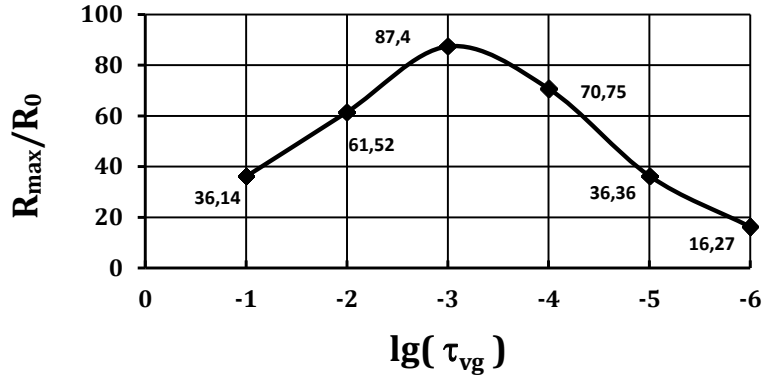


Рис. 8. Залежність максимального розміру пори від часу релаксації вакансій в об'ємі фази α (τ_{Vg} .). ($R_0 = 10^{-9}$ м, $\tau_{Vb} = 10^{-6}$ с, t=10^3 с).

Fig. 8. The dependence of the maximum void size on the vacancy relaxation time of the phase α volume (τ_{Vg}). ($R_0 = 10^{-9}$ m, $\tau_{Vb} = 10^{-6}$ s, t=10^3 s).

4. Висновки

Результати комп'ютерного моделювання, на основі запропонованої моделі пороутвореня, показують, що джерела/стоки вакансій є суттєвим чинником процесу утворення пор. Ефективність їх роботи визначає розподіл вакансій у системі, впливаючи на розподіл пор за розмірами та ширину зони де вони можуть існувати. Запропонована модель враховує вплив на пороутвороення джерел/стоків нерівноважних вакансій двох виді, в залежності від місця їх знаходження: в об'ємі фази, та на міжфазних границях. Кожен вид джерел/стоків нерівноважних вакансій порізному впливає на кінетику пороутворення. Так, чим ефективніше працюють джерел/стоки нерівноважних вакансій у об'ємі фази тим ширшою є зона пороутворення (область де існують пори), та меншим розкид пор за розмірами у відповідному розподілі.

Список використаної літератури:

1. Tu K. N. Recent advances on electromigration in very-large-scale-integration of interconnects / K. N. Tu // Journal of Applied Physics. – 2003. – Vol. 94. – P. 5451 – 5473. – Режим доступу: https://doi.org/10.1063/1.1611263
2. Gan H. Polarity effect of electromigration on kinetics of intermetallic compound formation in Pb-free solder V-groove samples / H. Gan, K. N. Tu // Journal of Applied Physics. – 2005. – Vol. 97. – P. 063514. – Режим доступу: https://doi.org/10.1063/1.1861151
3. Huang M. Stress relaxation and failure of Cu-3.0Ag-0.5Cu flip-chip solder bumps undergoing electromigration / M. Huang, Zh. Zhang, S. Zhou, L. Chen // J.Mater.Res. – 2014. – Vol.29, №.21. – P. 2556-2564. – Режим доступу: https://doi.org/10.1557/jmr.2014.231
4. An R. Electromigration-induced intermetallic growth and voids formation in symmetrical Cu/Sn/Cu and Cu/Intermetallic compounds (IMCs)/Cu joints/ R. An, Y. Tian, R. Zhang, C. Wang //J Mater Sci:Mater.Electron – 2015. – Vol.26. – P. 2674 - 2681. – Режим доступу: https://doi.org/ 10.1007/s10854-015-2736-6
5. Hsu Hs.-L. Chen Impurity evaporation and void formation in Sn/Cu solder joints / Hs.-L. Hsu, Hs. Lee, Ch.-W. Wang, Ch. Liang, Ch.-M. Chen // Materials Chemistry and Physics. – 2019. – Vol. 225. – P. 153-158. – Режим доступу: https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.12.036

6. Гуров К. П. Описание взаимной диффузии в сплавах с произвольной мощностью стоков вакансий / К. П. Гуров, А. М. Гусак // Физика металлов и металловедение. – 1985. – Т.59, N6. – С.1062-1066.
7. Гусак А. М. Линейный рост фаз и неравновесные вакансии / А. М. Гусак // Металлофизика (НАНУ). – 1992. – Т.14, № 9. – С.3-6.
8. Корнієнко С. В. Вплив джерел та стоків вакансій у материнській фазі на кінетику реакційної дифузії у бінарній системі. / С. В. Корнієнко // Вісник Черкаського університету, серія фізико – математичні науки. – 2010. – № 185. – С.39 - 47.
9. Корниенко С. В. Модель реакционной диффузии в бинарной системе, учитывающая действие источников и стоков вакансий в материнських фазах. / С. В. Корниенко // Металлофизика и новейшие технологи. – 2013. – Т.35, №12. – С.1685-1696. – Режим доступу: http://irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe?C21COM=2&I21DBN=UJRN&P21DBN=UJRN&IMAGE_FILE_DOWNLOAD=1&Image_file_name=PDF/MPhNT_2013_35_12_11.pdf
10. Корниенко С. В. Влияние источников и стоков вакансий на кинетику реакционной диффузии в бинарной системе. / С. В. Корниенко, А. М. Гусак // Металлофизика и новейшие технологи. – 2015. – Т.37, №10, – С.1001-1016. – Режим доступу: http://irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe?C21COM=2&I21DBN=UJRN&P21DBN=UJRN&IMAGE_FILE_DOWNLOAD=1&Image_file_name=PDF/MPhNT_2015_37_10_3.pdf
11. Сторожук Н. В. Конкуренция эффектов Киркендалла и Френкеля при взаимной диффузии / Н. В. Сторожук, А. М. Гусак // Металлофизика и новейшие технологии. – 2014. – Т. 36, № 3. – С. 367-374. – Режим доступу: http://irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe?C21COM=2&I21DBN=UJRN&P21DBN=UJRN&IMAGE_FILE_DOWNLOAD=1&Image_file_name=PDF/MPhNT_2014_36_3_8.pdf
12. Zaporozhets T. V. Competition of Voiding and Kirkendall Shift during Compound Growth in Reactive Diffusion–Alternative Models / T. V. Zaporozhets, N. V. Storozhuk, A. M. Gusak // Металлофизика и новейшие технологии. — 2016. – Т. 38, № 10. — С. 1279-1292. – Режим доступу: https://doi.org/10.15407/mfint.38.10.1279
13. Колісник Л. І. Моделювання росту пор при реакційній дифузії у бінарній системі. / Л. І. Колісник, С. В. Корнієнко // Вісник Черкаського університету, серія фізико – математичні науки. – 2018. – № 185. – С.39 – 47. Режим доступу: http://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/3344/3720

References:

1. Tu K. N. (2003). Recent advances on electromigration in very-large-scale-integration of interconnects. *Journal of applied physics*, 94(9), 5451-5473. Retrieved from https://doi.org/10.1063/1.1611263
2. Gan H., Tu K. N. (2005). Polarity effect of electromigration on kinetics of intermetallic compound formation in Pb-free solder V-groove samples. *Journal of applied physics*, 97(6), 063514. Retrieved from https://doi.org/10.1063/1.1861151
3. Huang M., Zhang Z., Zhou S., Chen L. (2014). Stress relaxation and failure behavior of Sn–3.0 Ag–0.5 Cu flip-chip solder bumps undergoing electromigration. *Journal of Materials Research*, 29(21), 2556-2564. Retrieved from https://doi.org/10.1557/jmr.2014.231
4. An R., Tian Y., Zhang R., Wang C. (2015). Electromigration-induced intermetallic growth and voids formation in symmetrical Cu/Sn/Cu and Cu/Intermetallic compounds (IMCs)/Cu joints. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 26(5), 2674-2681.: Retrieved from https://doi.org/ 10.1007/s10854-015-2736-6

5. Hsu H. L., Lee H., Wang C. W., Liang C., Chen C. M. (2019). Impurity evaporation and void formation in Sn/Cu solder joints. *Materials Chemistry and Physics*, 225, 153-158. Retrieved from https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.12.036
6. Hurov K. P., Husak A. M. (1985) Gurov, K.P., & Gusak, A.M. (1985). *Description of mutual diffusion in alloys with an arbitrary power of vacancy sinks*. Fyzyka metallov y metallovedenye, 59(6), 1062-1066 (in Russ.)
7. Husak A. M. (1992) *Linear phase growth and nonequilibrium vacancies.* Metallofyzyka (NANU), 14(9), 3-6 (in Russ.)
8. Korniienko S. V. (2010) Influence of sources and vacancies at maternal phases on the kinetics of dysfunction reaction in binary systems *Visnyk Cherkaskoho Universytetu. Seriia «Fizyko-Matematychni Nauky» (Bulletin of Cherkasy University. Series "Physics and Mathematics")*, (185), 39-47 (in Russ.)
9. Kornyenko S. V. (2013) *A model of reaction diffusion in a binary system that takes into account the action of sources and drains of vacancies in maternal phases*. Metallofyzyka y noveishye tekhnolohy, 35(12), 1685-1696 (in Russ.) Retrieved from http://irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe?C21COM=2&I21DBN=UJRN&P21DBN=UJRN&IMAGE_FILE_DOWNLOAD=1&Image_file_name=PDF/MPhNT_2013_35_12_11.pdf
10. Kornyenko S. V., Husak A. M. (2015) *The influence of sources and sinks of vacancies on the kinetics of reaction diffusion in a binary system*. Metallofyzyka y noveishye tekhnolohy,37(10), 1001-1016 (in Russ.) Retrieved from http://irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe?C21COM=2&I21DBN=UJRN&P21DBN=UJRN&IMAGE_FILE_DOWNLOAD=1&Image_file_name=PDF/MPhNT_2015_37_10_3.pdf
11. Storozhuk N. V., Husak A. M. (2014) *Competition of the Frenkel and Kirkendall effects in mutual diffusion*. Metallofyzyka y noveishye tekhnolohyy, 36(3), 367-374. (in Russ.) Retrieved from http://irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe?C21COM=2&I21DBN=UJRN&P21DBN=UJRN&IMAGE_FILE_DOWNLOAD=1&Image_file_name=PDF/MPhNT_2014_36_3_8.pdf
12. Zaporozhets T. V., Storozhuk N. V., Gusak A. M. (2016) Competition of Voiding and Kirkendall Shift during Compound Growth in Reactive Diffusion–Alternative Models. Metallofyzyka y noveishye tekhnolohyy,. 38(10), 1279-1292. Retrieved from https://doi.org/10.15407/mfint.38.10.1279
13. Kolisnyk L. I., Korniienko S. V. (2018) Modeling porn growth in reaction diffusion in a binary system. *Visnyk Cherkaskoho Universytetu. Seriia «Fizyko-Matematychni Nauky» (Bulletin of Cherkasy University. Series "Physics and Mathematics")*, (185), 39-47. Retrieved from http://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/view/3344/3720

Yu.V. Chuvtaiev

Undergraduate student, Educational-Scientific Institute of Informational and Eduational Technologies, The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine

S. V. Kornienko

Candidate of physical and mathematical sciences, associate professor,
associate professor of the Department of Physics of Educational-Scientific Institute of Informational and Eduational Technologies,
The Bohdan Khmelnytsky National University of Cherkasy, Cherkasy, Ukraine
semen@phys.cdu.edu.ua

MODELING OF VOID DISTRIBUTION BY SIZE AT THE DIFFUSION ZONE

Summary. *At the interdiffusion and reaction diffusion which happens on the vacancy atomic diffusion mechanism, the inequality of atoms fluxes is caused by their differential mobility, give rise to a directional flux of vacancies. This flux of vacancies cause an appearance of areas in a diffusion zone with supersaturation and deficiency in vacancies, where sinks / sources of non-equilibrium vacancies act. The proposed model of void formation takes into account existence two types of sinks / sources of non-equilibrium vacancies, depending on their location: in the phase volume and at the interfacial boundaries. It is believed that the voids arise with a certain periodicity near the interfacial boundary, where there is a vacancy supersaturation due to the different mobility of the components. The voids move in volume of growing phase, their sizes change. The void radius increases as long as void is in the region of the diffusion zone where there is a vacancy supersaturation. The void radius begins to decrease if the void is in the area of the diffusion zone, where there is a negative vacancy supersaturation (the concentration of vacancies is less than the equilibrium) until it disappears. The simulation of void size distribution along the diffusion zone during the reaction diffusion process for a binary system is performed. The simulation results show that the work efficiency of vacancies sources/sinks affects not only the rate of void growth, but also the shape of the pore size distribution and their maximum size. In addition, each type of vacancies sources/sinks has a different effect on the kinetics of void formation. Thus, the more work efficiency of vacancies sources/sinks in the phase volume, the wider the void formation area (the area where the voids exist) and the smaller the difference between pore sizes.*

Keywords*:* void, void size distribution, non-equilibrium vacancies, reaction diffusion, binary system.

Одержано редакцією 06.09.2019
Прийнято до друку 12.10.2019

МЕТОДИЧНІ НОТАТКИ – З ДОСВІДУ ВИКЛАДАННЯ ФІЗИКИ ТА МАТЕМАТИКИ В ВИЩІЙ ШКОЛІ

ORCID: 0000-0002-6183-8689
О. А. Гулівець
Кандидат тех. наук, доцент, кафедра прикладної механіки та загальноінженерних дисциплін, механіко-машинобудівний факультет,
Криворізький національний університет

ORCID: 0000-0002-6169-8874
С. Ю. Олійник
Асистент, кафедра прикладної механіки та загальноінженерних дисциплін, механіко-машинобудівний факультет, Криворізький національний університет,
oleynic.sveta@gmail.com

УДК 514.742:531.1 PACS 02.40.Hw, 45.40. – f
DOI: 10.31651/2076-5851-2019-1-107-122

БЕЗКООРДИНАТНИЙ МЕТОД ДИФЕРЕНЦІЮВАННЯ ВЕКТОРНИХ ФУНКЦІЙ СКАЛЯРНОГО АРГУМЕНТА

В теоретичній механіці широко застосовуються векторні величини, над якими проводяться ряд математичних операцій.

Сучасні умови роботи вищої школи вимагають застосовувати такі методи проведення математичних операцій над векторними величинами, які б переконливо та з малими затратами часу дозволяли виконувати доведення тих чи інших теоретичних положень цієї дисципліни.

Таким вимогам найбільш відповідають безкоординатні (векторні) методи проведення математичних операцій над векторними величинами.

На основі аналізу годографів векторних функцій скалярного аргумента установлено, що при змінюванні вектора функції одночасно за напрямом та модулем вектор її похідної дорівнює геометричній сумі вектора похідної, що характеризує швидкість змінювання напряму вектора функції, та вектора похідної, що характеризує швидкість змінювання її вектора за модулем.

В роботі також установлено, що на величину вектора похідної, який характеризує швидкість змінювання напряму вектора функції, впливають кутові швидкості обертання рухомих систем відліку та установлена залежність, яка характеризує цей зв’язок.

Ключові слова: вектор, функція, скаляр, аргумент, годограф, диференціювання, похідна.

1. Вступ

Постановка проблеми. Теоретична механіка, як наука про механічний рух та взаємодію матеріальних тіл, відіграє дуже важливу роль при формуванні у студентів вміння мислити механічними категоріями і є базою для вивчення ряду інженерних дисциплін.

При вивченні дисципліни «Теоретична механіка» проводиться доведення певних теоретичних положень, при виконанні яких проводяться ряд математичних операцій над векторними та скалярними величинами.

В теоретичній механіці широко застосовуються методи векторного числення, які

мають більші переваги перед координатними методами, дякуючи їх компактності і фізичній наочності векторних формул.

В сучасних умовах роботи вищої школи, коли стрімко зменшується кількість часу на аудиторне навчання, при вивченні теоретичної механіки постає необхідність застосовувати такі методи проведення математичних операцій над векторними величинами, які б переконливо з малими затратами часу дозволяли виконувати доведення тих чи інших теоретичних положень з даної дисципліни.

Отже, розробка нових методів проведення певних математичних операцій над векторними величинами, які б відповідали цим вимогам є актуальним для вищої школи.

Аналіз останніх досліджень та публікацій. При дослідженнях ряду фізичних явищ над векторними величинами, що їх описують, проводять математичні операції: знаходження суми, векторного і скалярного добутку, добуток векторної величини на скалярну, диференціювання та інтегрування, які достатньо повно і на високому рівні розглянуті в ряді літературних джерел з вищої математики [1-4] та теоретичної механіки [5-14].

Як відомо [5] є два методи проведення математичних операцій над векторними величинами: безкоординатний та координатний. При безкоординатному методі оперують безпосередньо з векторами, не зв'язуючи їх з певними системами координат. При координатному методі операції проводяться над скалярними величинами, які аналітично визначають вектор в деякій системі координат.

Обидва методи дозволяють побудувати систему інваріантних операцій, які не залежать від вибору координатної системи, але які за формою запису відрізняються. Безкоординатний метод є більш компактним в порівнянні з координатним і застосовується переважно при проведенні теоретичних досліджень.

У розглянутих літературних джерелах з вищої математики [1-4] при диференціюванні векторних функцій скалярного аргументу застосовано лише координатні методи (при диференціюванні векторні функції розкладають вздовж осей певної системи координат).

В джерелах з теоретичної механіки [5-13] при диференціюванні векторних функцій скалярного аргументу в основному також застосований координатний метод.

В роботах [6, 12, 13] формулу Ейлера для визначення швидкості точки тіла при обертальному русі як векторного добутку кутової швидкості тіла на радіус-вектор точки одержано безкоординатним методом. Однак при виведенні формули Бура, яка виражає зв'язок між відносною і абсолютною похідними від радіуса-вектора точки, використано координатний метод.

В роботі [14] приведено розроблений безкоординатний метод диференціювання векторних функцій скалярного аргументу та його застосування для доведення теорем кінематики матеріальної точки та твердого тіла, який ґрунтується на представленні її вектора у вигляді добутку одиничного вектора на модуль цього вектора. Застосування цього методу при доведенні теорем кінематики точки та твердого тіла дозволяє скоротити час на їх доведення, але є недостатньо наочним.

Мета статті. На основі аналізу властивостей векторних функцій скалярного аргументу і геометричної інтерпретації їх годографів розробити безкоординатний метод їх диференціювання, який повинен бути наочно переконливим для застосування в навчальному процесі.

2. Матеріал і результати досліджень

В теоретичній механіці – науці про механічний рух та взаємодію матеріальних об'єктів – широко застосовуються методи векторного числення, які мають велику перевагу перед координатним методом внаслідок компактності і фізичної наочності

векторних формул.

В ряді досліджень використовують змінні векторні величини, які є функціями скалярних величин – векторними функціями скалярного аргумента.

При дослідженнях механічного руху точки та твердого тіла векторними функціями скалярного аргумента (часу) є радіуси-вектори точок $\bar{r} = \bar{r}(t)$, їх швидкості $\bar{\upsilon} = \bar{\upsilon}(t)$ та прискорення $\bar{a} = \bar{a}(t)$.

При кінематичних дослідженнях над векторними функціями скалярного аргументу проводяться математичні операції: знаходження їх суми, векторного та скалярного їх добутку, добутку векторних функцій на скалярну функцію або сталу скалярну величину, диференціювання та інтегрування.

Математичні операції над векторними функціями скалярного аргумента: знаходження їх суми, векторного та скалярного добутку, добутку векторних функцій на скалярну функцію виконуються так само як і над будь-якими векторними величинами.

Диференціювання векторних функцій скалярного аргументу, добутку векторних функцій на скалярну, скалярного або векторного добутків векторних функцій виконується за правилами, які аналогічні відомим правилам диференціювання скалярних функцій.

Так як при дослідженнях кінематики та динаміки механічних явищ виникає необхідність диференціювати певні векторні функції скалярного аргумента (часу, дуги та ін.), які можуть бути різними за фізичним змістом, то спочатку введемо поняття похідної довільної векторної функції скалярного аргументу не надаючи їй конкретного фізичного змісту.

Нехай деяке механічне явище характеризується в певній системі відліку деякою безперервною векторною функцією $\bar{a}(u)$ скалярного аргумента u.

Лінія, яку окреслить при безперервному змінюванні скалярного аргумента u кінець вектора $\bar{a}(u)$, початок якого знаходиться в деякій зафіксованій точці простору, буде годографом векторної функції скалярного аргументу $\bar{a}(u)$. Годографом такої функції може бути пряма лінія, плоска або просторова крива. Якщо вектор функції буде змінюватись лише за величиною, то годографом цієї функції буде пряма лінія, яка бере початок у зафіксованій точці простору. Якщо вектор функції буде змінюватись лише за напрямом при незмінній величині, то годографом функції $\bar{a}(u)$ буде плоска або просторова крива, яка розташована на сфері, радіус якої буде дорівнювати модулю вектора функції. При одночасному змінюванні векторної функції за напрямом і модулем її годографом буде плоска або просторова крива, або лінія, яка не проходить через зафіксовану точку простору.

Розглянемо три частинні випадки змінювання векторної функції, коли годографи функції будуть розташовані на площині:

1) функція змінюється лише за напрямом (рис. 1, а);

2) функція змінюється лише за модулем (величиною) (рис. 1, б);

3) функція змінюється одночасно за напрямом та модулем (рис. 1, в).

Нехай в усіх трьох випадках деякому значенню аргумента u відповідає точка M годографа функції $\bar{a}(u)$, положення якої відносно зафіксованої точки простору O буде визначати радіус-вектор $\bar{a}(u)$, а після приросту аргумента на величину Δu, значення функції буде $\bar{a}(u+\Delta u)$, якому відповідає точка M', положення якої визначається радіусом-вектором $\bar{a}(u+\Delta u)$.

Тоді приріст векторної функції $\bar{a}(u)$, що відповідає приросту скалярного аргумента Δu визначиться різницею

$$\Delta\bar{a} = \bar{a}(u+\Delta u) - \bar{a}(u). \tag{1}$$

Як відомо з вищої математики, похідною першого порядку векторної функції $\bar{a}(u)$ називається змінний вектор, який визначається рівністю

$$\frac{d\bar{a}(u)}{du} = \lim_{\Delta u\to 0}\frac{\Delta\bar{a}}{\Delta u} = \lim_{\Delta u\to 0}\frac{\bar{a}(u+\Delta u)-\bar{a}(u)}{\Delta u}, \tag{2}$$

якщо границя в правій частині цієї рівності існує.

Розглянемо визначення похідної векторної функції, яка змінюється при зміні скалярного аргумента лише за напрямом (див. рис. 1, а).

У цьому випадку вектор приросту функції $\Delta\bar{a}(u)$, який спрямований по січній $MM^{/}$, при $\Delta u \to 0$, гранично буде спрямований по дотичній до годографа векторної функції $\bar{a}(u)$ в точці *M*.

Отже вектор похідної $\frac{d\bar{a}}{du}$, що визначається згідно з рівнянням (2), характеризує швидкість змінювання вектора $\bar{a}(u)$ при змінюванні аргумента u і буде спрямованим по дотичній до годографа функції в бік зростання аргумента. А так як модуль $|\bar{a}(u)| = const$, то вектор $\frac{d\bar{a}}{du}$ буде перпендикулярним векторові $\bar{a}(u)$.

Модуль векторної функції скалярного аргумента у випадку, що розглядається є сталою величиною $|\bar{a}(u)| = a$, тому трикутник $MOM^{/}$ (див. рис. 1, а) є рівнобедреним, в якому кут $\Delta\varphi$ характеризує поворот вектора $\bar{a}(u)$, що відповідає зміні аргумента Δu. З трикутника $MOM^{/}$ модуль приросту векторної функції визначається з рівняння

$$|\Delta\bar{a}| = MM' = 2a\sin\frac{\Delta\varphi}{2}. \tag{3}$$

Тоді модуль похідної векторної функції $\bar{a}(u)$ визначається згідно з рівнянням

$$\left|\frac{d\bar{a}(u)}{du}\right| = \lim_{\Delta u\to 0}\frac{|\Delta\bar{a}|}{\Delta u} = \lim_{\Delta u\to 0}\frac{2a\sin\frac{\Delta\varphi}{2}}{\Delta u}. \tag{4}$$

Помножимо чисельник і знаменник правої частини рівняння (4) на $\frac{\Delta\varphi}{2}$ і одержимо

$$\left|\frac{d\bar{a}(u)}{du}\right| = \lim_{\Delta u\to 0}\frac{2a\sin\frac{\Delta\varphi}{2}\cdot\frac{\Delta\varphi}{2}}{\Delta u\cdot\frac{\Delta\varphi}{2}} = \lim_{\Delta u\to 0}\frac{a\Delta\varphi\cdot\sin\frac{\Delta\varphi}{2}}{\Delta u\cdot\frac{\Delta\varphi}{2}}. \tag{5}$$

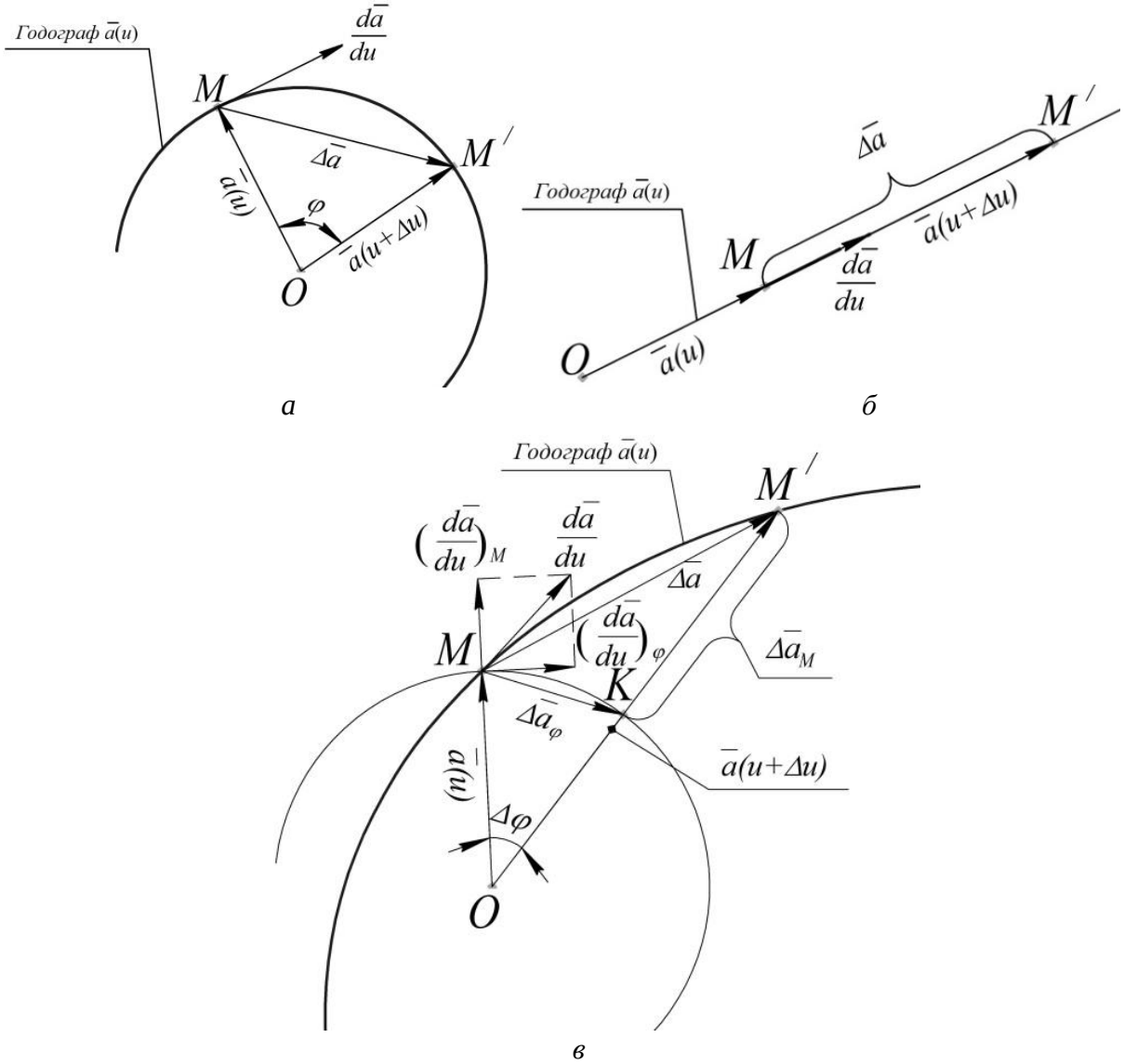


Рис. 1. До визначення похідної векторної функції: а – функція змінюється лише за напрямом; б – функція змінюється лише за модулем; в – функція змінюється одночасно за модулем та напрямом.

Fig. 1. To definition of derivative vector function: a - the function changes only in the direction; b - the function changes only by module; c - the function changes simultaneously in module and direction.

Прийнявши до уваги, що при $\Delta u \to 0$ кут $\Delta\varphi \to 0$, а $= \lim_{\Delta\varphi\to 0} \frac{\sin\frac{\Delta\varphi}{2}}{\frac{\Delta\varphi}{2}} = 1$, одержимо

$$\left|\frac{d\bar{a}(u)}{du}\right| = a \cdot \lim_{\Delta u\to 0} \frac{\Delta\varphi}{\Delta u} = a \cdot \omega, \qquad (6)$$

де ω – модуль вектора кутової швидкості повертання вектора $\bar{a}(u)$ навколо осі, що проходить через фіксовану точку О простору внаслідок зміни величини аргумента u.

Якщо прийняти до уваги, що швидкість обертання вектора $\bar{a}(u)$ крім величини характеризується і певним напрямом, то є доцільним розглядати кутову швидкість повертання як вектор $\bar{\omega}$, який визначає величину і напрям повертання вектора $\bar{a}(u)$.

Вектор кутової швидкості $\bar{\omega}$ спрямований вздовж осі, яка проходить через фіксовану точку *O* простору і перпендикулярний площині в якій відбувається зміна напряму вектора $\bar{a}(u)$, і спрямований в той бік, звідки, якщо дивитись назустріч цьому векторові, будемо спостерігати повертання вектора $\bar{a}(u)$ внаслідок змінювання аргумента u проти руху годинникової стрілки. Отже, кут між вектором $\bar{\omega}$ та вектором $\bar{a}(u)$ дорівнює 90°. Тоді права частина рівняння (6) є модулем векторного добутку

$$\left|\bar{\omega}\times\bar{a}(u)\right| = \omega\cdot a\cdot\sin 90^{\circ} = \omega\cdot a\,. \tag{7}$$

Звідси висновок: вектор похідної векторної функції $\bar{a}(u)$, яка змінюється лише за напрямом, по скалярному аргументу визначається рівністю

$$\frac{d\bar{a}(u)}{du} = \bar{\omega}\times\bar{a}(u)\,. \tag{8}$$

Отже, *похідна векторної функції, яка змінюється за напрямом і є сталою за модулем, по скалярному аргументу є вектор, який дорівнює векторному добутку вектора кутової швидкості повертання вектора функції* $\bar{a}(u)$ *при змінюванні скалярного аргумента* u *на векторну функцію* $\bar{a}(u)$.

За своїм змістом формула (8) відповідає відомій формулі Л. Ейлера для визначення швидкостей точок твердого тіла при обертальному його русі, в якій векторною функцією скалярного аргумента є радіус-вектор точки тіла.

У випадку, коли вектор функції змінюється лише за модулем і є сталим за напрямом (див. рис. 1, б), годографом функції $\bar{a}(u)$ є пряма лінія, що проходить через фіксовану точку *O*. Вздовж годографа функції в бік зростання аргумента буде спрямований вектор приросту функції $\Delta\bar{a}(u)$. *Вектор похідної векторної функції, яка змінюється лише за модулем, визначається згідно з рівнянням* (2) *і є спрямованим вздовж годографа векторної функції* $\bar{a}(u)$ *в бік зростання аргумента*.

Модуль похідної векторної функції в даному випадку дорівнює

$$\left|\frac{d\bar{a}(u)}{du}\right| = \frac{da(u)}{du}\,. \tag{9}$$

У випадку, коли векторна функція скалярного аргумента одночасно змінюється за модулем і напрямом (див. рис. 1, в), годографом такої функції може бути випукла або угнута відносно фіксованої точки крива лінія або пряма лінія, що не проходить через фіксовану точку простору.

Розглянемо випадок, коли годографом векторної функції є випукла крива.

Нехай точка *M* годографа функції $\bar{a}(u)$ відповідає деякому значенню аргумента u, а точка M/ годографа значенню аргумента $u+\Delta u$. Нехай при цьому приріст аргумента $\Delta u > 0$. Приріст $\Delta\bar{a}$ вектора функції $\bar{a}(u)$ буде спрямований вздовж січної *MM/* в бік зростання аргумента.

Як видно з рис. 1, в, приріст $\Delta\bar{a}$ векторної функції $\bar{a}(u)$ в будь-якій точці її годографа може бути представлений геометричною сумою приросту векторної функції

при її змінюванні лише за напрямом при сталому модулі $\Delta\bar{a}(u)_{\varphi}$ та приросту векторної функції при її змінюванні лише за модулем при сталому напрямі $\Delta\bar{a}(u)_{M}$

$$\Delta\bar{a}(u) = \Delta\bar{a}(u)_{\varphi} + \Delta\bar{a}(u)_{M}. \tag{10}$$

Тоді згідно з рівнянням (2) похідна векторної функції по скалярному аргументу прийме вигляд

$$\frac{d\bar{a}(u)}{du} = \lim_{\Delta u \to 0} \frac{\bar{a}(u)}{\Delta u} = \lim_{\Delta u \to 0} \frac{\bar{a}(u)_{\varphi}}{\Delta u} + \lim_{\Delta u \to 0} \frac{\bar{a}(u)_{M}}{\Delta u}.$$

Звідси наслідок

$$\frac{d\bar{a}(u)}{du} = \frac{d\bar{a}(u)_{\varphi}}{du} + \frac{d\bar{a}(u)_{M}}{du}. \tag{11}$$

Отже, *в загальному випадку, коли вектор функції скалярного аргумента одночасно змінюється за напрямом та величиною, вектор її похідної по скалярному аргументу* $\frac{d\bar{a}(u)}{du}$ *є геометричною сумою вектора похідної цієї функції при її змінюванні лише за напрямом при сталому модулі* $\frac{d\bar{a}(u)_{\varphi}}{du}$ *і вектора похідної цієї функції при її змінюванні лише за модулем та сталому напрямі* $\frac{d\bar{a}(u)_{M}}{du}$.

Вектор $\frac{d\bar{a}(u)}{du}$ характеризує швидкість змінювання за модулем та напрямом вектора функції $\bar{a}(u)$ спрямований по дотичній до годографа в бік, що відповідає зростанню аргумента.

Вектор $\frac{d\bar{a}(u)_{\varphi}}{du}$ характеризує швидкість змінювання напряму вектора векторної функції $\bar{a}(u)$ при незмінному модулі і спрямований по дотичній до годографа функції, що змінюється лише за напрямом, в бік, що відповідає зростанню аргумента.

Вектор $\frac{d\bar{a}(u)_{M}}{du}$ характеризує швидкість змінювання модуля вектора векторної функції $\bar{a}(u)$ при сталому напрямі і спрямований вздовж вектора векторної функції в напрямі його зростання.

Підставивши значення похідної векторної функції по скалярному аргументу при змінюванні її вектора лише за напрямом при незмінному модулі (8) в рівняння (11) одержимо

$$\frac{d\bar{a}(u)}{du} = \bar{\omega} \times \bar{a}(u) + \frac{d\bar{a}(u)_{M}}{du}. \tag{12}$$

Розглянемо більш складний випадок диференціювання векторних функцій скалярного аргумента.

Нехай в деякій точці простору відбувається механічне явище, яке характеризується деякою векторною функцією $\bar{a}(u)$ і яке фіксується в двох системах відліку: в рухомій системі, де це явище відбувається безпосередньо, яку будемо називати відносною і в системі, яку приймаємо за нерухому і відносно якої здійснює рух рухома.

Швидкість змінювання векторної функції $\bar{a}(u)$ відносно рухомої системи відліку

будемо називати відносною похідною і позначати $\left(\frac{d\bar{a}(u)}{du}\right)_r$, а відносно нерухомої системи відліку будемо називати абсолютною похідною векторної функції по скалярному аргументу і позначати $\left(\frac{d\bar{a}(u)}{du}\right)_a$. Установимо залежність між абсолютною та відносною похідними векторної функції скалярного аргумента.

Швидкість змінювання векторної функції відносно рухомої системи відліку не залежить від руху цієї системи відліку відносно нерухомої. Отже відносна похідна векторної функції по скалярному аргументу згідно з рівнянням (12) буде мати вигляд

$$\left(\frac{d\bar{a}(u)}{du}\right)_r = \bar{\omega}_r \times \bar{a}(u) + \frac{d\bar{a}(u)_M}{du}, \tag{13}$$

де $\bar{\omega}_r$ – вектор кутової швидкості повертання вектора функції $\bar{a}(u)$ у відносній (рухомій) системі відліку.

Розглянемо тепер абсолютну похідну векторної функції $\bar{a}(u)$. Враховуючи, що на величину модуля векторної функції $\bar{a}(u)$ зміна положення рухомої системи відліку відносно нерухомої не впливає, а на величину змінювання напряму даної векторної функції додатково вплине лише кутова швидкість обертання тіла відліку рухомої системи запишемо похідну векторної функції $\bar{a}(u)$ відносно нерухомої системи відліку

$$\left(\frac{d\bar{a}(u)}{du}\right)_a = \bar{\omega}_r \times \bar{a}(u) + \frac{d\bar{a}(u)_M}{du} + \bar{\omega}_e \times \bar{a}(u), \tag{14}$$

де $\bar{\omega}_e$ – вектор кутової швидкості обертання тіла відліку рухомої системи відносно миттєвої осі, що проходить через початок відліку рухомої системи.

Тоді з урахуванням рівняння (13) одержимо рівняння, яке виражає абсолютну похідну векторної функції по скалярному аргументу

$$\left(\frac{d\bar{a}(u)}{du}\right)_a = \left(\frac{d\bar{a}(u)}{du}\right)_r + \bar{\omega}_e \times \bar{a}(u). \tag{15}$$

Таким чином безкоординатним методом одержана формула Бура, з якої випливає, що абсолютна похідна векторної функції скалярного аргумента дорівнює векторній сумі відносної похідної цієї функції та векторного добутку кутової швидкості обертання рухомої системи відліку (тіла відліку) на вектор, який диференціюють.

Якщо фізичне явище, яке характеризується деякою векторною функцією $\bar{a}(u)$ і яке фіксується крім нерухомої в декількох рухомих системах відліку, які матимуть свої тіла відліку, кожне з яких буде мати свій вектор кутової швидкості обертання відносно своєї миттєвої осі $\bar{\omega}_{ei}$, то абсолютна похідна векторної функції $\bar{a}(u)$ прийме вигляд

$$\left(\frac{d\bar{a}(u)}{du}\right)_a = \left(\frac{d\bar{a}(u)}{du}\right)_r + \sum_{i=1}^{n} \bar{\omega}_{ei} \times \bar{a}(u). \tag{16}$$

Нижче наведені доведення деяких теоретичних положень, які виконані на основі запропонованого методу диференціювання векторних функцій скалярного аргумента.

Розглянемо обертальний рух твердого тіла *G* навколо нерухомої осі *AB* (рис. 2) і визначимо швидкість та прискорення точок тіла при його обертанні. Як відомо, при обертанні твердого тіла навколо нерухомої осі всі точки тіла крім точок осі обертання

рухаються по колових траєкторіях з центром на осі обертання.

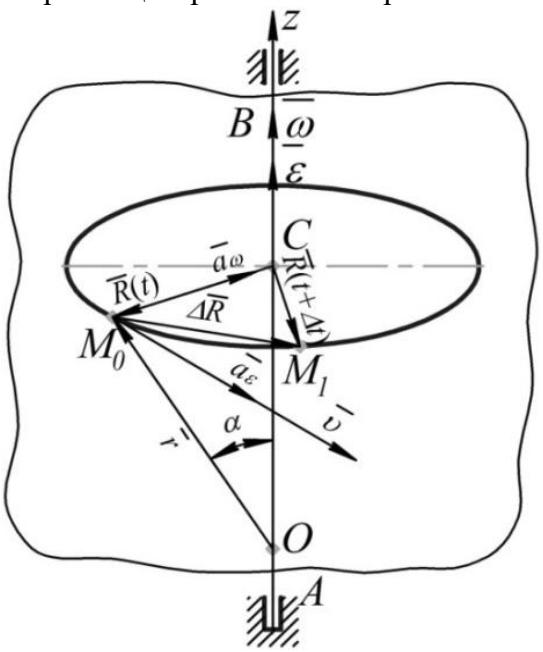


Рис. 2. До визначення швидкості та прискорення точок твердого тіла.
Fig. 2. To determine the speed and acceleration points of a solid body.

Розглянемо довільну точку *M* тіла, що знаходиться на відстані *R* від осі обертання. Нехай в деяку мить часу точка знаходилась на траєкторії в положенні M_0, а через проміжок часу в положенні M_1. Проведемо з нерухомої точки *C* на осі обертання радіуси вектори $\bar{R}(t)$ та $\bar{R}(t+\Delta t)$ в точки M_0 та M_1 відповідно. Як видно з рис. 2, радіус вектор $\bar{R}(t)$ є векторною функцією скалярного аргумента *t*, який змінюється лише за напрямом. Скористуємось поняттям вектора кутової швидкості обертання тіла навколо нерухомої осі $\bar{\omega}$, який відкладається від будь-якої точки на осі обертання тіла і спрямований в той бік, звідки обертання тіла спостерігається проти годинникової стрілки. Тоді згідно з залежністю (8) обертальна швидкість точки *M* дорівнює

$$\bar{\upsilon}(t) = \frac{dR(t)}{dt} = \bar{\omega} \times \bar{R}(t). \tag{17}$$

Згідно з властивостями векторного добутку вектор обертальної швидкості буде спрямований по дотичній до годографа векторної функції $\bar{R}(t)$ в той бік, звідки поворот вектора першого співмножника до другого на найменший кут буде спостерігатись проти руху годинникової стрілки (див. рис. 2). Модуль вектора швидкості дорівнює

$$|\bar{\upsilon}| = \omega \cdot R \cdot \sin\left(\widehat{\bar{\omega};\bar{R}}\right) = \omega \cdot R \cdot \sin 90^\circ = \omega \cdot R. \tag{18}$$

Якщо за фіксовану точку на осі обертання приймемо іншу точку *O*, з якої проведемо радіус-вектор $\bar{r}$ в рухому точку M_0, то згідно з (8) обертальна швидкість буде дорівнювати

$$\bar{\upsilon}(t) = \bar{\omega} \times \bar{r}.$$

Модуль швидкості при цьому буде визначатись рівнянням

$$|\bar{\upsilon}| = \omega \cdot r \cdot \sin\left(\widehat{\bar{\omega};\bar{r}}\right) = \omega \cdot r \cdot \sin\alpha. \tag{19}$$

З ΔOM_0C визначимо модуль радіуса-вектора $|\bar{r}|$

$$r = \frac{R}{\sin\alpha}.$$

Підставивши це значення в (19)

$$|\bar{\upsilon}| = \omega \cdot \frac{R}{\sin\alpha} \cdot \sin\alpha = \omega \cdot R \ . \tag{20}$$

Отже модуль швидкості довільної точки твердого тіла при його обертанні навколо нерухомої осі дорівнює добуткові модуля кутової швидкості обертання тіла на її відстань від осі його обертання.

Як відомо, прискорення точки визначається першою похідною від вектора швидкості точки за часом згідно з рівністю

$$\bar{a}(t) = \frac{d\bar{\upsilon}(t)}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\bar{\omega} \times \bar{R}(t)\right) = \frac{d\bar{\omega}}{dt} \times \bar{R}(t) + \bar{\omega} \times \frac{d\bar{R}(t)}{dt}. \tag{21}$$

Враховуючи, що вектор $\bar{R}(t)$ змінюється лише за напрямом, а $\frac{d\bar{\omega}}{dt} = \bar{\varepsilon}$, одержимо

$$\bar{a}(t) = \bar{\varepsilon} \times \bar{R}(t) + \bar{\omega} \times \left(\bar{\omega} \times \bar{R}(t)\right) = \bar{\varepsilon} \times \bar{R}(t) + \bar{\omega} \times \bar{\upsilon}(t). \tag{22}$$

Згідно з властивостями векторного добутку перша складова в правій частині рівняння (22) є вектор, який спрямований по дотичній до годографа функції $\bar{R}(t)$ вздовж вектора обертальної швидкості (див. рис. 2) і називається обертальним прискоренням

$$\bar{a}_\varepsilon = \bar{\varepsilon} \times \bar{R}(t). \tag{23}$$

Друга складова прискорення в правій частині рівняння (22) є вектор який спрямований вздовж радіуса *R* годографа функції $\bar{R}(t)$ до осі обертання тіла (див. рис. 2) і називається доосьовим прискоренням

$$\bar{a}_\omega = \bar{\omega} \times \bar{\upsilon}(t). \tag{24}$$

Модулі обертального та доосьового прискорень точки тіла, яке обертається навколо нерухомої осі дорівнюють

$$a_\varepsilon = \varepsilon \cdot R \cdot \sin 90^\circ = \varepsilon \cdot R; \tag{25}$$

$$a_\omega = \omega \cdot \upsilon \cdot \sin 90^\circ = \omega \cdot \upsilon = \omega \cdot \omega \cdot R = \omega^2 R. \tag{26}$$

Звідси висновки:

1) модуль обертального прискорення точки тіла при його обертанні навколо нерухомої осі дорівнює добуткові модуля кутового прискорення тіла на відстань точки від осі обертання;

2) модуль доосьового прискорення точки тіла при його обертанні навколо нерухомої осі дорівнює добуткові квадрата модуля кутової швидкості тіла на відстань точки від осі обертання.

Розглянемо рух точки *M*, яка рухається відносно тіла *G*, з яким незмінно зв'язана рухома система координат *Oxyz* і яке в свою чергу рухається певним способом відносно іншої системи координат $O_a x_a y_a z_a$, яку приймаємо за базову (умовно вважаємо нерухомою). Нехай положення рухомої точки *M* відносно початку рухомої системи координат визначимо радіусом-вектором $\bar{\rho}$, положення початку рухомої системи координат (точки *O*) відносно початку нерухомої системи координат – радіусом-вектором $\bar{r}_0$, а положення рухомої точки *M* відносно початку нерухомої системи координат – радіусом-вектором $\bar{r}$. В загальному випадку радіуси-вектори $\bar{\rho}$, $\bar{r}_0$ та $\bar{r}$ з

часом можуть змінювати свій модуль та напрям в просторі, тобто є векторними функціями скалярного аргумента *t*.

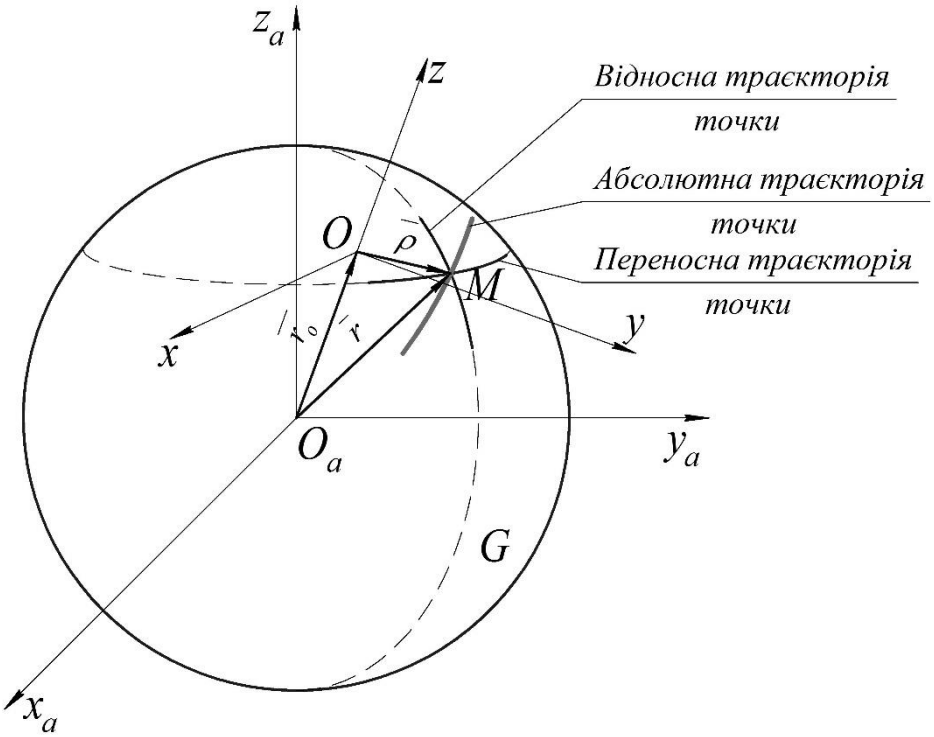


Рис. 3. До теореми про складання швидкостей та прискорень при складному русі точки

Fig. 3. To the theorem on the addition of speeds and accelerations in complex motion of a point

Як видно з рис. 3 під час всього руху точки буде вірна залежність

$$\bar{r} = \bar{r}_0 + \bar{\rho}\,, \tag{27}$$

де векторна функція $\bar{r}_0$ змінює свій напрям і модуль в нерухомій системі відліку, векторна функція $\bar{\rho}$ змінює свій напрям і модуль відносно рухомої системи відліку, яка зв'язана з тілом *G*, і змінює свій напрям відносно нерухомої системи відліку внаслідок обертання тіла *G* навколо миттєвої осі *OP* з деякою кутовою швидкістю $\bar{\omega}_e$.

Визначимо абсолютну швидкість точки *M*

$$\bar{\upsilon}_a = \left(\frac{d\bar{r}}{dt}\right)_a = \left(\frac{d\bar{r}_0}{dt}\right)_a + \left(\frac{d\bar{\rho}}{dt}\right)_a. \tag{28}$$

Вектор похідної $\frac{d\bar{r}_0}{dt}$ є швидкістю точки *O* – початку рухомої системи координат відносно нерухомої

$$\frac{d\bar{r}_0}{dt} = \bar{\upsilon}_0. \tag{29}$$

Вектор $\left(\frac{d\bar{\rho}}{dt}\right)_a$ – абсолютна похідна векторної функції $\bar{\rho}$ за часом, яка згідно з формулою (15) дорівнює

$$\left(\frac{d\bar{\rho}}{dt}\right)_a = \left(\frac{d\bar{\rho}}{dt}\right)_r + \bar{\omega}_e \times \bar{\rho} = \bar{\upsilon}_r + \bar{\omega}_e \times \bar{\rho}. \tag{30}$$

де $\bar{\omega}_e \times \bar{\rho}$ – обертальна швидкість тієї точки тіла *G*, де в дану мить знаходяться рухома точка *M*, навколо миттєвої осі, що проходить через точку *O*.

Після підстановки (29) і (30) в рівняння (28) одержимо

$$\bar{\upsilon}_a = \bar{\upsilon}_0 + \bar{\upsilon}_r + \bar{\omega}_e \times \bar{\rho}. \tag{31}$$

В рівнянні (31) векторна сума $\bar{\upsilon}_0 + \bar{\omega}_e \times \bar{\rho}$ є швидкістю точки тіла *G*, де в дану мить часу знаходиться рухома точка *M*, і є для неї переносною швидкістю

$$\bar{\upsilon}_e = \bar{\upsilon}_0 + \bar{\omega}_e \times \bar{\rho}. \tag{32}$$

Тоді рівняння (31) з урахуванням (32) прийме вигляд

$$\bar{\upsilon}_a = \bar{\upsilon}_e + \bar{\upsilon}_r. \tag{33}$$

Одержана рівність виражає теорему про складання швидкостей при складному русі точки: *абсолютна швидкість точки при складному її русі дорівнює геометричній сумі переносної та відносної швидкостей.*

Визначимо прискорення точки *M* продиференціювавши за часом векторну функцію її швидкості у вигляді (31)

$$\bar{a}_a = \frac{d\bar{\upsilon}_a}{dt} = \frac{d\bar{\upsilon}_0}{dt} + \frac{d\bar{\omega}_e}{dt} \times \bar{\rho} + \bar{\omega}_e \times \left(\frac{d\bar{\rho}}{dt}\right)_a + \left(\frac{d\bar{\upsilon}_r}{dt}\right)_a. \tag{34}$$

Згідно з рівнянням (15) визначимо абсолютні похідні векторних функцій $\bar{\rho}$ та $\bar{\upsilon}_r$

$$\left(\frac{d\bar{\rho}}{dt}\right)_a = \left(\frac{d\bar{\rho}}{dt}\right)_r + \bar{\omega}_e \times \bar{\rho} = \bar{\upsilon}_r + \bar{\omega}_e \times \bar{\rho}, \tag{35}$$

$$\left(\frac{d\bar{\upsilon}_r}{dt}\right)_a = \left(\frac{d\bar{\upsilon}_r}{dt}\right)_r + \bar{\omega}_e \times \bar{\upsilon}_r = \bar{a}_r + \bar{\omega}_e \times \bar{\upsilon}_r. \tag{36}$$

Підставивши значення абсолютних похідних векторних функцій $\bar{\rho}$ та $\bar{\upsilon}_r$ в рівняння (34) та прийнявши до уваги, що похідна від швидкості точки *O* за часом є її прискоренням $\frac{d\bar{\upsilon}_0}{dt} = \bar{a}_0$, а похідна від кутової швидкості є кутовим прискоренням $\frac{d\bar{\omega}_e}{dt} = \bar{\varepsilon}_e$, одержимо

$$\bar{a}_a = \bar{a}_0 + \bar{\varepsilon}_e \times \bar{\rho} + \bar{\omega}_e \times \bar{\upsilon}_r + \bar{\omega}_e \times \left(\bar{\omega}_e \times \bar{\rho}\right) + \bar{a}_r + \bar{\omega}_e \times \bar{\upsilon}_r. \tag{37}$$

Так як векторна сума $\bar{a}_0 + \bar{\varepsilon}_e \times \bar{\rho} + \bar{\omega}_e \times \left(\bar{\omega}_e \times \bar{\rho}\right)$ є повним прискоренням тієї точки тіла *G*, де в дану мить знаходиться рухома точка *M*, для якої це прискорення є переносним прискоренням

$$\bar{a}_e = \bar{a}_0 + \bar{\varepsilon}_e \times \bar{\rho} + \bar{\omega}_e \times \left(\bar{\omega}_e \times \bar{\rho}\right), \tag{38}$$

а подвійний векторний добуток $2\left(\bar{\omega}_e \times \bar{\upsilon}_r\right)$ є коріолісовим (поворотним) прискоренням $\bar{a}_c = 2\left(\bar{\omega}_e \times \bar{\upsilon}_r\right)$, то рівняння (37) прийме вигляд

$$\bar{a}_a = \bar{a}_e + \bar{a}_r + \bar{a}_c. \tag{39}$$

Остання рівність виражає теорему про складання прискорень при складному русі точки: *абсолютне прискорення точки при складному її русі дорівнює векторній сумі переносного, відносного та коріолісового прискорен*ь.

3. Висновки

На основі аналізу властивостей векторних функцій скалярного аргумента їх годографів і математичних операцій над векторними функціями розроблено безкоординатний метод їх диференціювання, який має ряд переваг в порівнянні з

координатним та наведено приклади його застосування.

Розроблений метод є наочно переконливим і доцільним для використання в навчальному процесі при вивченні дисципліни «Теоретична механіка».

Список використаної літератури:

1. Мельникова Н. В. Основы векторного анализа. Интегралы в теории поля / Н. В. Мельникова, Ю. Б. Мельников, Ю. Ю. Мельникова. – Екатеринбург: ГОУ ВПО «УГТУ – УПИ», 2006. 152 с. – Режим доступу: https://study.urfu.ru/Aid/Publication/368/1/Melnikovs_Vect_analis.pdf .
2. Гриньов Б. В. Векторна алгебра: підруч. для техн. ВНЗ / Б. В. Гриньов, І. К. Кириченко. За ред. О. М. Литвина. – Харків: Гімназія, 2008. – 164 с. – Режим доступу: http://www.e-catalog.name/x/x/x?LNG=&Z21ID=&I21DBN=VGPU_PRINT&P21DBN=VGPU&S21STN=1&S21REF=&S21FMT=fullw_print&C21COM=S&S21CNR=&S21P01=0&S21P02=1&S21P03=A=&S21STR=%D0%93%D1%80%D0%B8%D0%BD%D1%8C%D0%BE%D0%B2,%20%D0%91%D0%BE%D1%80%D0%B8%D1%81%20%D0%92%D1%96%D0%BA%D1%82%D0%BE%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D1%87 .
3. Элементы векторного анализа. Электронное учебное пособие. Составители: Галеев А. А., Червиков Б. Г. – Казань: Казанский государственный университет, 2009. – Режим доступу: https://old.kpfu.ru/f3/bin_files/el-v!209.pdf .
4. Малышев А. И. Основы векторного и тензорного анализа для физиков. Электронное учебно-методическое пособие / А. И. Малышев, Г. М. Максимова. – Нижнегородский университет, 2012. – 101 с. – Режим доступу: https://zzapomni.com/urfu-ekaterinburg/melnikova-osnovy-vektornogo-analiza-2006-17977/view .
5. Кильчевский Н. А. Курс теоретической механики, т. 1 (кинематика, статика, динамика точки) / Н. А. Кильчевский. Изд. 2-е. – М.: Главная редакция физико-математической литературы издательства «Наука». 1977 г., 480 с. – Режим доступу: http://mechmath.ipmnet.ru/lib/?to=search&s_s1=%CA%E8%EB%FC%F7%E5%E2%F1%EA%E8%E9&submit_search=%C8%F1%EA%E0%F2%FC .
6. Павловский М. А. Теоретическая механика. Статика. Кинематика / М. А. Павловский, Л. Ю. Акинфиева, О. Ф. Бойчук; под ред. М. А. Павловского. – К.: Выща шк. Головное изд-во, 1989. – 351 с. – Режим доступу: https://www.studmed.ru/download/pavlovskiy-ma-teoretichna-mehanka-ukr_b09eb95a413.html .
7. Никитин Н. Н. Курс теоретической механики. Учеб. для машиностроит. и приборостроит. спец. вузов 5-е изд. перераб. и доп. / Н. Н. Никитин. – М.: Высш. шк., 1990. – 607 с. – Режим доступу: https://www.for-stydents.ru/teoreticheskaya-mehanika/uchebniki/nikitin-kurs-teoreticheskoy-mehaniki .
8. Токар А. М. Теоретична механіка. Кінематика. Методи і задачі. Навч. посібник / А. М. Токар. – К.: Либідь, 2001. – 416 с. – Режим доступу: http://www.irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe?Z21ID=&I21DBN=EC&P21DBN=EC&S21STN=1&S21REF=10&S21FMT=JwU_B&C21COM=S&S21CNR=20&S21P01=0&S21P02=0&S21P03=U=&S21COLORTERMS=0&S21STR=%D0%92212%20%D1%8F73 .
9. Бутенин Н. В. Курс теоретической механики. В двух томах / Н. В. Бутенин, Я. Л. Лунц, Д. Р. Меркин. – СПб.: Издательство «Лань», 2002. – 736 с. – Режим доступу: https://www.studmed.ru/download/butenin-kurs-teoreticheskoy-mehaniki-v-dvuh-tomah_663ca50eb60.html .
10. Павловский М. А. Теоретическая механика / М. А. Павловский, – Киев: Техника,

2002. – 510 с. – Режим доступу: http://btpm.nmu.org.ua/ua/download/Павловський%20М.А.%20Теоретична%20механіка.pdf .

11. Тарг С. М. Краткий курс теоретической механики. Учебник. 9-е изд. стер. / С. М. Тарг. – СПб.: Издательство «Лань», 2002. – 768 с. – Режим доступу: https://fileskachat.com/download/49922_c08fcc3fbfcda612dcd3f982250b5e4d.html .
12. Бондаренко А. А., Дубінін О. О., Переяславцев О. М. Теоретична механіка: Підручник: У 2 ч. – Ч. 1: Статика. Кінематика. – К.: Знання, 2004. – 599 с. – (Вища освіта XXI століття). – Режим доступу: http://pdf.lib.vntu.edu.ua/books/2015/Bondarenko_P1_2004_599.pdf .
13. Дронг В. И. Курс теоретической механики. Учебник для вузов / В.И. Дронг, В. В. Дубинин, М. М. Ильин и др. Под общей ред. К. С. Колесникова. 3-е изд. стереотип. – М.: изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2005. – 736 с. – Режим доступу: http://static.flibusta.site/b.usr/Drong_Kurs-teoreticheskoy-mehaniki.512266.djvu .
14. Гулівець О. А. Векторні функції скалярного аргументу при дослідженнях кінематики точки та твердого тіла / О. А. Гулівець, С. Ю. Олійник, Г. А. Маркевич // Вісник Черкаського університету. Серія фізико-математичні науки. – 2017. – № 1. – С. 138-146. – Режим доступу: http://www.google.com.ua/url?url=http://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/download/2397/2468&rct=j&q=&esrc=s&sa=U&ved=0ahUKEwjs2d2K2JvlAhWa7KYKHbMeCJI4ChAWCEEwCQ&usg=AOvVaw0tn8TsJCb7oP8-wIiAV6La .

References:

1. Melnikova H. V., Melnikov Y. B., Melnikova Y. Y. (2006). *Basics of vector analysis. Integrals in field theory*. Ekaterinburh: GOU VPO «UGTU - UPE» (in Russ.) Retrieved from: https://study.urfu.ru/Aid/Publication/368/1/Melnikovs_Vect_analis.pdf .
2. Gryniov B. V., Kyrychenko I. K. Ed. Lytvyn O. M. (2008). *Vector algebra: textbook for technical universities.* Kharkiv: Gymnasium (in Ukr.) Retrieved from: http://www.e-catalog.name/x/x/x?LNG=&Z21ID=&I21DBN=VGPU_PRINT&P21DBN=VGPU&S21STN=1&S21REF=&S21FMT=fullw_print&C21COM=S&S21CNR=&S21P01=0&S21P02=1&S21P03=A=&S21STR=%D0%93%D1%80%D0%B8%D0%BD%D1%8C%D0%BE%D0%B2,%20%D0%91%D0%BE%D1%80%D0%B8%D1%81%20%D0%92%D1%96%D0%BA%D1%82%D0%BE%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%B8%D1%87 .
3. Galeeva A. A., Chervikov B. G. (2009). *Elements of vector analysis. Electronic study guide.* Kazan: Kazan National University (in Russ.) Retrieved from: https://old.kpfu.ru/f3/bin_files/el-v!209.pdf .
5. Malyshev A. I., Maksimova G. M. (2012). *Fundamentals of vector and tensor analysis for physicists*. Electronic teaching aid. Nizhny Novgorod University (in Russ.) Retrieved from: https://zzapomni.com/urfu-ekaterinburg/melnikova-osnovy-vektornogo-analiza-2006-17977/view .
6. Kilchevski N. A. (1977). *The course of theoretical mechanics, Volume 1 (kinematics, statics, point dynamics)*. Ed. 2nd. Main edition of the physics and mathematics literature of the publishing house «Nauka», Moscow (in Russ.) Retrieved from: http://mechmath.ipmnet.ru/lib/?to=search&s_s1=%CA%E8%EB%FC%F7%E5%E2%F1%EA%E8%E9&submit_search=%C8%F1%EA%E0%F2%FC .
7. Pavlovski M. A., Akinfieva L. Y., Boichuk O. F.; Edited by Pavlovski M. A. (1989). *Theoretical mechanics. Statics. Kinematics*. Kyiv: Vyshcha shkola, Main Publishing House (in Ukr.) Retrieved from: https://www.studmed.ru/download/pavlovskiy-ma-teoretichna-mehanka-ukr_b09eb95a413.html .
8. Nikitin N. P. (1990). *The course of theoretical mechanics*. Textbook. For engineering and

instrument-making specialties Universities 5th edition revised and enlarged. Moscow: Vysshaia shkola (in Russ.) Retrieved from: https://www.for-stydents.ru/teoreticheskaya-mehanika/uchebniki/nikitin-kurs-teoreticheskoy-mehaniki .

9. Tokar A.M. (2001). *Theoretical mechanics. Kinematics. Methods and tasks.* Teaching Manual. Kyiv: Lybid (in Ukr.) Retrieved from: http://www.irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe?Z21ID=&I21DBN=EC&P21DBN=EC&S21STN=1&S21REF=10&S21FMT=JwU_B&C21COM=S&S21CNR=20&S21P01=0&S21P02=0&S21P03=U=&S21COLORTERMS=0&S21STR=%D0%92212%20%D1%8F73 .
10. Butenin N. V., Lunts Y. L., Merkin D. R. (2002). *The course of theoretical mechanics.* In two volumes. St. Petersburg.: Publishing House «Lan» (in Russ.) Retrieved from: https://www.studmed.ru/download/butenin-kurs-teoreticheskoy-mehaniki-v-dvuh-tomah_663ca50eb60.html .
11. Pavlovski M. A. (2002). *Theoretical mechanics*. Kyiv: Tehnika (in Ukr.) Retrieved from: http://btpm.nmu.org.ua/ua/download/Павловський%20М.А.%20Теоретична%20механіка.pdf .
12. Targ S. M. (2002). *Short course in theoretical mechanics.* Textbook. 9th Edition. St. Petersburg.: Publishing House «Lan» (in Russ.) Retrieved from: https://fileskachat.com/download/49922_c08fcc3fbfcda612dcd3f982250b5e4d.html .
13. Bondarenko A. A., Dubinin O. O., Pereiaslavtsev O. M. (2004). *Theoretical mechanics. Textbook in 2 Volumes – Volume 1. Static. Kinematics.* Kyiv: Znannia (in Ukr.) Retrieved from: http://pdf.lib.vntu.edu.ua/books/2015/Bondarenko_P1_2004_599.pdf .
14. Drong V. I., Dubinin B. B., Ilin M. M. and others. Under general edition by Kolesnikova K. S. (2005). *Theoretical mechanics course*. Textbook for high schools. 3rd Edition. Moscow: Publishing House MGTU named after E.E. Bauman (in Russ.) Retrieved from: http://static.flibusta.site/b.usr/Drong_Kurs-teoreticheskoy-mehaniki.512266.djvu .
15. Gulivets O. A., Oliinyk S. Y., Markevych G. A. (2017). Vector functions of the scalar argument in the study of point kinematics and solids. *Visnyk Cherkaskoho universytetu. Seriia fizyko-matematychni nauky (Bulletin of Cherkasy University. Series of Physics and Mathematics)*, 1, 138-146. Retrieved from: http://www.google.com.ua/url?url=http://phys-ejournal.cdu.edu.ua/article/download/2397/2468&rct=j&q=&esrc=s&sa=U&ved=0ahUKEwjs2d2K2JvlAhWa7KYKHbMeCJI4ChAWCEEwCQ&usg=AOvVaw0tn8TsJCb7oP8-wIiAV6La.

O. A. Gulivets
Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Department of Applied Mechanics and General Engineering, Mechanical Engineering Faculty,
Kryvyi Rih National University

S. Y. Oliinyk
Assistant Professor, Department of Applied Mechanics and General Engineering, Mechanical Engineering Faculty, Kryvyi Rih National University,
oleynic.sveta@gmail.com

NON-COORDINATE METHOD OF DIFFERENTIALIZATION OF VECTOR FUNCTIONS OF THE SCALARY ARGUMENT

Summary. *The purpose of this paper is to develop a coordinate-free (vector) method for differentiating vector functions of a scalar argument.*

Based on the representation of the increment of the vector function of the scalar

argument, which simultaneously changes in direction vector and modulus, as the sum of the increment due to the change in direction and increment due to the change in its modulus, mathematical dependencies are obtained for coordinate-free vector functions of the scalar argument that describe the mechanical phenomena occurring in the fixed and moving reference systems.

In theoretical mechanics, the methods of vector algebra and vector analysis are widely used. Vector calculus due to the compactness and physical clarity of vector formulas has a great advantage over the coordinate method. In modern conditions of higher education, when the number of hours for classroom training is rapidly decreasing, there is an urgent need for studying theoretical mechanics to apply such methods of performing mathematical operations on vector quantities that would convincingly and with little time consumption allow to carry out proofs of certain theoretical positions. As you know, there are two methods for performing mathematical operations on vector quantities: coordinate-free one (or vector), when operations are performed directly on vectors, and coordinate one, in which operations are performed on scalar values that analytically express a vector in a certain coordinate system. The coordinate-free method is more compact and should be used when conducting theoretical studies. Based on the hodograph analysis of the vector function of a scalar argument, the vector which simultaneously changes in direction and modulo it has been established that the increment vector of this function when the scalar argument changes is equal to the geometric sum of the increment of this function due to the change in the direction of its vector and the increment resulting from functions. Based on this, it was found that the vector of the derivative of the function of a scalar argument consists of two components: the vector of the derivative, which characterizes the rate of change in the direction of the vector of the function and the vector of the derivative, which characterizes the change in the modulus of the vector. The paper also considers the case of differentiation by the coordinate method of the scalar argument function, which characterizes a mechanical phenomenon that occurs in a certain frame of reference, which moves relative to other frames of reference, one of which is taken as fixed. It has been established that the absolute derivative of the vector function of the scalar argument in this case depends on the angular velocity of rotation of the moving reference systems and the dependence that characterizes this relationship.

The developed coordinate-free method for differentiating the vector functions of a scalar argument, the vector of which simultaneously changes in direction and modulo, which is based on the analysis of the properties of the hodograph of the function, is original.

ApplicationsThe use of the developed coordinate-free method for differentiating the vector functions of the scalar argument can be used in the educational process and can makes it possible to carry out the proofs of a number of theoretical positions on the subject "Theoretical Mechanics" more convincingly and with less time consumption (see References 14, figures 3.)

Keywords: vector, function, scalar, argument, hodograph, differentiation, derivative.

Одержано редакцією 01.09.2019
Прийнято до друку 15.10.2019

Зміст

О. Р. Гохман, М. С. Кондря, Т. С. Совкова
Оцінка еволюції пор у α-залізі під нейтронним опроміненням…….....… 3
В. М. Пасічна, А. М. Гусак
Нуклеація та конкуренція сполук в сильно негомогенних
відкритих системах – нові моделі……..……..…… 9
І. О. Шматко, Ю. О. Ляшенко, О. О. Шматко
Стадійність коміркового розпаду пересиченого твердого
розчину Co - 13 ат. % W…….……...…31
В. Ф. Мазанко, Д. С. Герцрікен, О. О.Новомлинець, В. М. Міронов, Д. В. Міронов
Дифузія у залізі та його сплавах після насичення поверхні іонами аргону
та криптону при відпалах та імпульсних навантаженнях……..….... 40
Н. В. Сторожук, А. М. Гусак
Елементарна модель прямого з’єднання матеріалів при низькій температурі ….....51
С. І. Дерев’янко, В. В. Морозович, Т. А. Красовський, Ю. О. Ляшенко
Вплив обробки поверхні за технологією SMAT
на механічні властивості поверхневих шарів міді ……..……...…60
І. С. Баранюкова, В. Ф. Щербак
Ідентифікація дисипативних характеристик осциляторів Ван Дер Поля….……..…..69
А. Р. Гонда, В. В. Морозович, Я. Д. Король, Ю. О. Ляшенко
Фрактальна будова електроосаджених у стохастичних режимах прошарків міді
та її вплив на фазоутворення в реакціях з оловом…….… 80
Ю. В. Чувтаєв, С. В. Корнієнко
Моделювання розподілу пор за розмірами в дифузійній зоні…….. 96
О. А. Гулівець, С. Ю. Олійник
Безкоординатний метод диференціювання векторних функцій
скалярного аргумента ……..107

Content

O. R. Gokhman, M. S. Kondria, T. S. Sovkova
Estimation of the evolution of pores in α - iron under neutron irradiation……..…….……3
V. M. Pasichna, A. M. Gusak
Nucleation and competition of compounds
in strongly inhomogeneous open systems – new developments…….……9
I. O. Shmatko, Yu. O. Lyashenko, O. A. Shmatko
Staging of the cellular decomposition of the supersaturated solid solution co - 13 at.%w..…31
V. F. Mazanko, D.S. Gertsriken, O.A. Novomlynets, D.V. Mironov, V.M. Mironov
Diffusion in iron and its alloys after saturation of the surface with argon and
krypton ions during annealing and pulsed loading……..…… 40
N. V. Storozhuk, A. M. Gusak
Elementary model of direct bonding at low temperature……..…..……. 51
S. I. Derevianko, V. V. Morozovych, T. A. Krasovskiy, Yu. O. Lyashenko
The effect of surface treatment on high-frequency SMAT technology
on the mechanical properties of surface copper….....….60
I. S. Baranukova, V. F. Shcherbak
Identification of dissipation characteristics for Van Der Pol oscillators……. 69
A. R. Honda, V. V. Morozovych, Ya. D. Korol, Yu. O. Lyashenko
Fractal structure of electrodeposited copper in stochastic regimes and
its effect on phase formation in tin reactions …….…..… 80
Yu.V. Chuvtaiev, S. V. Kornienko
Modeling of void distribution by size at the diffusion zone…… 96
O. A. Gulivets, S. Y. Oliinyk
Non-coordinate method of differentialization of vector functions
of the scalary argument ……..…….……107

ВІСНИК
ЧЕРКАСЬКОГО
УНІВЕРСИТЕТУ

Серія фізико-математичні науки
№1. 2019

Відповідальний за випуск:
Ляшенко Ю.О.

Відповідальний секретар:
Сторожук Н.В.

Підписано до друку 31.10.2019 Формат 84х108/16.
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