

АНАЛИЗ СЛОЖНЫХ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СПЕКТРОВ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ НИОБИЯ

В.Е. Бахрушин¹, А.Ю. Чириков²

¹Гуманитарный университет "ЗИГМУ",
²Запорожский государственный университет,
г. Запорожье, Украина

Исследована проблема анализа сложных релаксационных спектров твердых растворов внедрения в области релаксации Снука. В качестве примера выбраны двойные и тройные твердые растворы на основе ниобия. Показано, что эффективным средством анализа таких спектров является процедура поиска решения электронных таблиц MS Excel. Проанализированы проблемы, которые возникают при анализе и возможные способы их разрешения.

ВВЕДЕНИЕ

Метод внутреннего трения широко используется при исследовании твердых растворов внедрения на основе ОЦК-металлов, поскольку позволяет получить ценную информацию об их структуре и особенностях поведения внедренных атомов. Наиболее исследованными являются твердые растворы углерода и азота в α -железе, а также растворы кислорода и азота в ниобии и тантале [1, 2]. Последние благодаря высокой растворимости внедренных атомов и отсутствию структурных превращений являются не только важными в практическом отношении материалами, но также и удобными модельными сплавами для изучения общих свойств твердых растворов внедрения. Одной из проблем, которые возникают при исследовании их релаксационных спектров, является необходимость разделения налагающихся друг на друга максимумов внутреннего трения, обусловленных релаксацией различных внедренных атомов (например, углерода и азота) или внедренных атомов, которые находятся в различном окружении [1, 3, 4].

ПРОБЛЕМА АНАЛИЗА СЛОЖНЫХ РЕЛАКСАЦИОННЫХ СПЕКТРОВ

В общем случае релаксационный спектр внутреннего трения твердого раствора внедрения в области релаксации Снука может быть описан [1] следующей математической моделью:

$$Q^{-1} = Q_1^{-1} \exp\left[-\frac{E_f}{RT}\right] + \sum_{i=1}^n Q_w^{-1} \cosh\left[\frac{E_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_w}\right)\right] \quad (1)$$

где Q_1^{-1} – предэкспоненциальный множитель фона; n – число накладываемых элементарных дебаевских пиков; E_f – энергия активации фона; R – универсальная газовая постоянная; n – число элементарных пиков; Q_{0i}^{-1} – высота i -го релаксационного пика; E_i – энергия активации этого пика; T_{0i} – его температура. Для твердых растворов внедрения на основе ниобия обычно фоновой составляющей релаксационного спектра можно пренебречь, поскольку высоты основных пиков существенно превышают уровень фона.

В случае, когда налагающиеся пики обусловлены снуковской релаксацией внедренных атомов в разбавленных твердых растворах, энергия активации максимума связана с его температурой формулой Верта-Маркса [1]:

$$E_i = RT_{0i} \ln \frac{kT_{0i}}{hf} \quad (2)$$

где k – постоянная Больцмана; f – частота колебаний образца.

Основной проблемой анализа сложных спектров является определение числа и параметров элементарных пиков по экспериментальной зависимости внутреннего трения от температуры. Обычно для этих целей используют математическую модель (1, 2), параметры которой определяют на основе критерия

$$S = \sum_{j=1}^m (Q_j^{-1} - Q^{-1}(T_j))^2 = \min, \quad (3)$$

где Q_j^{-1} – экспериментальное значение внутреннего трения при температуре T_j ; $Q^{-1}(T_j)$ – значение, рассчитанное для той же температуры на ос-

нове модели (1, 2); m – число экспериментальных точек. Для нахождения параметров, удовлетворяющих условию (3), обычно используют линейный или нелинейный метод наименьших квадратов, а также итерационные процедуры. Примеры реализации таких методов приведены в [1, 5 - 7].

Общей проблемой, которая возникает при анализе релаксационных спектров, является определение адекватности выбранной модели и оценка доверительного интервала для полученных значений параметров модели. Условие (3) не может быть выбрано в качестве такого критерия, поскольку при увеличении числа пиков, на которые раскладывается анализируемый спектр, можно получить сколь угодно малое значение S .

Таким критерием может быть отклонение отношения среднеквадратичного отклонения экспериментальных точек от модели к среднеквадратичной ошибке измерений от значения критерия Фишера для заданных уровня значимости и числа степеней свободы [6, 8]. В этом случае количество выделяемых в спектре пиков будет ограничено не только снизу, но и сверху. Однако на практике для сложных спектров скорость уменьшения значений S с ростом числа пиков, на которые раскладывается спектр, может быть малой. В таких случаях рассматриваемый критерий оказывается малоприменимым.

При выборе критериев адекватности модели необходимо учитывать цели моделирования. Типичными задачами, для которых используется изучение релаксационных спектров, являются определение общего уровня затухания для исследуемого материала в заданных диапазонах температур и частот, исследование параметров взаимодействия внедренных атомов со структурными дефектами и примесями, исследование процессов распада твердых растворов и др. Исходя из этих задач, можно сформулировать существенно различные цели изучения спектров внутреннего трения. Такими целями в разных случаях могут быть наиболее точное восстановление формы спектра для заданного материала при заданных условиях, прогнозирование изменения формы спектра при заданном изменении параметров, наиболее точное определение параметров элементарных релаксационных процессов и соответствующих им пиков и т.д. Очевидно, что критерии адекватности, соответствующие различным целям моделирования, должны быть различны.

Другая общая проблема, которая возникает при использовании различных методов анализа сложных релаксационных спектров, состоит в том, что в общем случае функционал S имеет несколько минимумов. Поэтому возникает дополнительная задача выбора того минимума, который в наибольшей степени отвечает принятому критерию адекватности модели. Если целью моделирования

является восстановление формы спектра, то, как правило, требуется найти глобальный минимум функционала. Однако при других целях моделирования наилучшее соответствие критерию адекватности может обеспечивать один из локальных минимумов.

Специфическими проблемами, которые возникают при использовании метода наименьших квадратов, являются необходимость обеспечения исчерпывающих значений параметров модели и неравноточность измерений. Это ведет к необходимости существенного усложнения алгоритмов реализации метода либо к повышению вероятности получения ошибочных результатов анализа.

Традиционные методы анализа сложных релаксационных спектров были разработаны в то время, когда возможности их компьютерной реализации были существенно худшими, чем сегодня. Имеющиеся в настоящее время пакеты прикладного программного обеспечения позволяют использовать для анализа спектров процедуры и методы нелинейной оптимизации, что позволяет варьировать в широких пределах как постановку задачи анализа спектров, так и выбор алгоритмов его реализации. Идея применения таких методов в задачах анализа сложных спектров возникла уже давно [9 - 11], однако, широкое распространение они начали получать лишь в последнее время.

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОЦЕДУРЫ ПОИСКА РЕШЕНИЯ MS EXCEL ПРИ АНАЛИЗЕ СЛОЖНЫХ СПЕКТРОВ

В электронных таблицах MS Excel имеется встроенная процедура поиска решения, дающая возможность реализации двух методов численного решения задач нелинейной многокритериальной оптимизации, а именно методов Ньютона и сопряженных градиентов. Теория этих методов описана в литературе [10, 12 - 14]. В обоих случаях ставится задача нахождения локального экстремума функции многих переменных, при этом на значения переменных могут налагаться определенные ограничения. Максимальные количества переменных и ограничений составляют 50-60 [12]. С точки зрения необходимых ресурсов, различные методы заключается в том, что метод Ньютона сходится быстрее, но требует большей памяти. Для типичных задач анализа релаксационных спектров количество элементарных пиков в спектре не превышает 10-12, а число неизвестных параметров – для каждого пика в простейшем случае равно двум, а в более сложных случаях 3-4. Поэтому можно сделать вывод, что с точки зрения размерности задачи, таблицы MS Excel могут быть использованы для анализа сложных релаксационных спектров. Оба метода относятся к группе градиентных методов и обладают общими для этих методов достоинствами и недостатками. Ос-

новым достоинством является возможность построения эффективных вычислительных процедур для относительно простых задач оптимизации (для достаточно гладких выпуклых функций). Их основной недостаток заключается в том, что для плохо обусловленных задач оптимизации скорость сходимости резко понижается [14].

Для решения задачи анализа сложного релаксационного спектра может быть использована следующая схема использования процедуры поиска решения электронных таблиц MS Excel. Выбирают число n элементарных пиков, на которые будет раскладываться экспериментальный спектр. Формируют таблицу размером $3 \times n$, в строки вводят температуру, энергию активации и высоту i -го элементарного пика. Начальные значения температур и высот пиков могут быть заданы произвольно в пределах некоторого диапазона. Вопрос о влиянии начального приближения на результаты моделирования будет рассмотрен ниже. Значения энергий активации элементарных пиков задаются путем ввода в соответствующие ячейки формулы (2).

После этого на рабочем листе формируют $n + 4$ столбца, в которые вносят следующие данные: температура T_j , экспериментальное значение Q_j^{-1} , значения $Q_i^{-1}(T_j)$, которые соответствуют вкладу i -го релаксационного процесса в затухание при температуре T_j , теоретическое значение $Q^{-1}(T_j)$, S_j - квадрат отклонения теоретического значения от экспериментального при температуре T_j . Кроме того, в свободные поля рабочего листа заносят значения постоянных параметров R, k, h, f . Значения T_j, Q_j^{-1} вводят непосредственно, используя экспериментальные данные. В ячейки, предназначенные для значений $Q_i^{-1}(T_j)$, вводят

$$\text{формулу } Q_i^{-1}(T_j) = Q_{0i}^{-1} \cosh^{-1} \left[\frac{E_i}{R} \left(\frac{1}{T_j} - \frac{1}{T_{0i}} \right) \right].$$

В ячейки, предназначенные для значений $Q^{-1}(T_j)$, вводят формулу $Q^{-1}(T_j) = \sum_{i=1}^n Q_i^{-1}(T_j)$.

В качестве значений отклонений в соответствующие ячейки вводят величины $S_j = [Q_j^{-1} - Q^{-1}(T_j)]^2$. В отдельную ячейку, которая используется как целевая, вводят сумму квадратов отклонений теоретических значений от экспериментальных $S = \sum_{j=1}^n S_j$.

Процедура поиска решения позволяет определить наилучшие, с точки зрения минимума S , значения параметров T_{0i}, Q_{0i}^{-1} . Для реализации этой

процедуры необходимо задать в диалоговом окне ссылки на целевую ячейку и ячейки, в которых содержатся значения параметров T_{0i}, Q_{0i}^{-1} , а также указать, что ищется минимум величины, которая находится в целевой ячейке.

В диалоговом окне параметров процедуры необходимо задать максимальное время поиска решения, максимальное число итераций, сходимость (относительное изменение значения в целевой ячейке за последние пять итераций). Кроме того, в этом окне необходимо установить флажок, который указывает, что параметры модели должны быть неотрицательными, а также выбрать методы экстраполяции (линейная или квадратичная), метод численного дифференцирования (прямые или центральные разности) и алгоритм оптимизации (квазинытоновский или метод сопряженных градиентов).

Практическое применение процедуры для анализа сложных релаксационных спектров показывает, что для достижения локального экстремума для продолжительности процесса и числа итераций достаточно выбрать в качестве ограничений 1000 с и 1000 итераций, а также сходимость в пределах $0,000001 - 0,000001$. При вводе в ячейку сходимости более высоких значений локальный минимум может не достигаться. Выбор методов экстраполяции, дифференцирования и оптимизации, как правило, не оказывает влияния на скорость сходимости и получаемые результаты.

Одна из проблем, которые возникают при анализе сложных релаксационных спектров, заключается в неопределенности точного вида функционала:

$$S(T_{0i}, Q_{0i}^{-1}, T_j) = \sum_{i=1}^n [Q_i^{-1} - Q^{-1}(T_j)]^2. \quad (4)$$

Это приводит к невозможности получения достаточно точной априорной информации о его свойствах, которые могут оказывать влияние на сходимость алгоритмов оптимизации, в частности, о количестве экстремумов, гладкости, дифференцируемости и др. Некоторые оценки этих свойств могут быть получены при проведении вычислительных экспериментов или теоретическом исследовании модельных функционалов. В обоих случаях необходимо принять некоторые гипотезы о распределении погрешностей измерения. В настоящее время нами проводится такой вычислительный эксперимент, результаты которого будут опубликованы позднее. Вместе с тем, исходя из предварительных данных этого эксперимента, можно высказать ряд гипотез о свойствах функционала (4).

1. Пусть число n элементарных пиков, на которые раскладывается спектр, совпадает с дейст-

вительным числом протекающих релаксационных процессов, и высоты элементарных пиков велики по сравнению со среднеквадратичной ошибкой измерения внутреннего трения. В этом случае независимо от выбранного начального приближения в результате применения процедуры поиска решения мы получаем один и тот же набор параметров элементарных пиков, который близок к набору параметров элементарных пиков заданного модельного спектра. Таким образом, функционал (4) для этого случая, по-видимому, имеет только один минимум, который соответствует адекватной модели реального спектра.

2. Пусть число n элементарных пиков, на которые раскладывается спектр, больше действительного числа протекающих релаксационных процессов, и высоты элементарных пиков велики по сравнению со среднеквадратичной ошибкой измерения внутреннего трения. В этом случае функционал (4) имеет несколько минимумов. Среди них может быть минимум, для которого получаемый набор параметров элементарных пиков близок к набору параметров модельного спектра. В этом случае получаемый набор содержит дополненные фиктивные пики с малыми или нулевыми высотами. Однако следует отметить, что этот набор не обязательно соответствует глобальному минимуму функционала (4).

Реальный спектр может содержать также элементарные пики, высоты которых не являются большими по сравнению с погрешностью измерения. Это приводит к отклонению результатов разложения спектра от гипотез 1, 2.

Основное отличие заключается в том, что максимальное значение n , для которого функционал (4) еще имеет один минимум, меньше, чем реальное число элементарных пиков в анализируемом модельном спектре. Оно близко в этом случае к числу основных элементарных пиков, т.е. тех, высоты которых велики по сравнению с погрешностью.

Таким образом, мы можем сделать предварительный вывод, что адекватная модель должна включать число пиков, которое соответствует максимальному значению n , при котором функционал (4) имеет только один минимум, либо быть несколько (на 1-2) большим этого значения. Такой вывод позволяет существенно сузить область значений n , среди которых ищется адекватная модель сложного спектра.

В таблице приведены результаты разложения релаксационных спектров сплавов Nb-W после высокотемпературной вакуумной дегазации. Для сплава Nb - 12 ат.% W были проанализированы 4 экспериментальных спектра, полученные на образцах, для которых продолжительность прогресса при 1970 К составляла соответственно 1, 5, 10 и 15 мин.

	Nb - 12 ат.% W				Nb - 6 ат.% W	
	4 пика	5 пиков				4 пика
		1 набор	2 набор	3 набор		
T1	-	471,7	399,5	147,9	-	
T2	504,1	512,9	507,1	315,8	504,2	
T3	534,5	536,9	535,3	514,2	533,8	
T4	589,8	592,9	591,0	542,0	586,2	
T5	664,0	664,9	664,3	651,8	663,3	
E1	-	12296	10346	3684	-	
E2	13174	13412	13254	8105	13209	
E3	13999	14064	14021	13447	14015	
E4	15505	15592	15538	14204	15445	
E5	17535	17560	17544	17201	17559	
Q11	-	0,9	15,3	33,0	-	
Q12	2,0	2,1	1,9	1659,3	-	
Q13	5,4	4,8	5,3	3,3	-	
Q14	0,0	0,0	0,0	3,8	-	
Q15	0,0	0,0	0,0	0,0	-	
Q21	-	0,9	14,2	25,2	-	
Q22	6,3	8,3	6,7	1698,0	6,2	
Q23	12,8	10,0	12,1	10,5	12,6	
Q24	1,0	1,1	1,0	8,5	1,1	
Q25	3,6	3,5	3,6	3,8	3,6	
Q31	-	0,9	3,1	0,0	-	
Q32	8,3	11,3	9,3	566,2	8,2	
Q33	20,7	17,0	19,5	14,5	20,3	
Q34	2,8	2,7	2,7	15,4	2,9	
Q35	3,4	3,3	3,3	4,1	3,4	
Q41	-	2,5	7,7	329,7	-	
Q42	10,1	12,6	11,2	1210,6	9,9	
Q43	30,8	27,1	29,6	18,3	30,3	
Q44	4,0	3,6	3,8	24,0	4,4	
Q45	2,9	2,9	2,9	3,9	3,0	
S	23,2	14,1	18,0	51,7	19,2	

Поскольку частоты колебаний образцов при измерениях были близкими, при поиске решения принимали, что температуры пиков для всех образцов должны быть одинаковыми. Это повышало точность решения, так как существенно снижало число определяемых параметров модели. Спектр раскладывали на 4 или 5 пиков. В первом случае результат оптимизации не зависел от выбора начального приближения. Во втором, для 10 исследованных вариантов начального приближения были получены три набора параметров модели. Первые два набора близки друг к другу, а также к набору параметров, определяемому при разложении спектра на 4 элементарных пика. Третий набор иллюстрирует одну из проблем, которые возникают при использовании процедуры поиска решения. Эта проблема заключается в том, что величина внутреннего трения на краях анализируемого спектра может включать вклады пиков, температуры которых лежат вне исследованного экспериментально диапазона температур. Поэтому при выборе начальных значений температур необходимо учитывать такую возможность. С другой стороны, из-за отсутствия экспериментальных

значений для области максимальных значений таких пиков их учет может стать источником значительной погрешности, которая не может быть учтена в модели. Для сплава Nb – 6 ат.% W при разложении спектра на 4 элементарных пика для всех исследованных вариантов начального приближения был получен только один набор параметров модели, близкий к соответствующему набору для сплава Nb – 12 ат.% W.

Таким образом, результаты работы показывают возможность применения процедуры поиска решения электронных таблиц MS Excel для решения задачи анализа сложных релаксационных спектров.

ЛИТЕРАТУРА

1. М.С. Благер, Ю.В. Пигузов, Г.М. Ашмарин и др. Метод внутреннего трения в металловедческих исследованиях М.: «Металлургия», 1991, 248 с.
2. С.А. Головин, И.С. Головин. Структура твердых растворов. Релаксационные эффекты, обусловленные внедренными атомами. Москва-Тула: РИТУ (МАТИ) – Тульский госуниверситет, 1999, 62 с.
3. В.С. Бахрушин, О.Ю. Чириков. Внутрішнє тертя сплавів ніобію, що загартовані від температур, близьких до температури плавлення //Вісник Запорізького державного університету. Сер. Фізико-математичні науки. 1999, № 2, с. 165–169.
4. I.S. Golovin. Interstitial Distribution in Fe-Al and Fe-Cr Quenched and Aged Alloys: Computer Simulation and Internal Friction Study //J. of Alloys and Compounds. 2000, v. 310, N 1-2, p. 356–362.
5. M.S. Ahmad, D.E. Barrow, E.A. Little, Z.S. Szkoziak. Computer Analyses of Complex Relaxation Spectra //Physics. 1971, v. D4, N 10, p. 1460–1469.
6. В.Е. Бахрушин, А.Ю. Чириков. Влияние термических обработок на внутреннее трение твердых растворов внедрения на основе ниобия //Чистые металлы. Под ред. В.М. Ажажы, Г.Г. Девятых, В.И. Лапина и др. 2001, с. 179 – 182.
7. А.И. Ефимов, О.Н. Разумов, А.Л. Созинов, П.Г. Яковенко. Анализ сложных спектров внутреннего трения на ЭВМ //Внутреннее трение в металлах и неорганических материалах. М.: «Наука», 1982, с. 31–35.
8. В.Ф. Купейиши, В.А. Иванов, В.В. Партина и др. Расчет параметров сложных ЯГР спектров с применением ЭВМ //Физика металлов и металловедение. 1978, т. 45, №6, с. 1179–1186.
9. И.М. Гельфанд, Е.Б. Вуд, С.Л. Гинзбург и др. Метод оврагов в задачах рентгеноструктурного анализа. М.: «Наука», 1966, 80 с.
10. Дж. Химмельбау. Анализ процессов статистическими методами. М.: «Мир», 1973, 957 с.
11. В.С. Литвинов, С.Д. Каракишев, В.В. Овчинников. Ядерная гамма-резонансная спектроскопия сплавов. М.: «Металлургия», 1982, 144 с.
12. В.А. Фролькис. Введение в теорию и методы оптимизации для экономистов. СПб.: «Питер», 2002, 320 с.
13. И.Н. Ляшенко, Е.А. Карагодова, Н.В. Черникова, Н.З. Шор. Линейное и нелинейное программирование. Киев.: «Вища школа», 1975, 372 с.
14. И.Г. Черноуцкий. Методы оптимизации и принятия решений. СПб.: «Лань», 2001, 384 с.

ANALYSES OF NIOBIUM-BASED SOLID SOLUTIONS COMPLEX RELAXATION SPECTRA

V.E. Bakhrushin¹, A.Yu. Tchirikov²
¹University of Humanities "ZISMG",
²Zaporizhja State University
 Zaporizhja, Ukraine

Problem of interstitial solid solutions complex relaxation spectra in area of Snoek relaxation is investigated. binary and ternary niobium based solid solutions were selected as an example. It is shown that the solution searching procedure of electronic tables MS Excel is an effective resource of such analyses. Some problems which may take place at this analyses and methods of it's solving are discussed.